

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



## **Identificação de formas de sílica potencialmente reativas em agregados vulcânicos para betão**

Hugo Miguel da Costa Esteves

**Mestrado em Geologia Económica**  
Especialização em Prospeção Mineral

Versão Provisória

Relatório de Estágio orientado por:  
Maria Isabel Gonçalves Fernandes  
Ana Isabel Janeiro





UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



## **Identificação de formas de sílica potencialmente reativas em agregados vulcânicos para betão**

Hugo Miguel da Costa Esteves

**Mestrado em Geologia Económica**  
Especialização em Prospeção Mineral

Versão Provisória

Relatório de Estágio orientado por:  
Maria Isabel Gonçalves Fernandes  
Ana Isabel Janeiro







## AGRADECIMENTOS

A realização deste estudo não teria sido possível sem a ajuda de numerosas pessoas, que de alguma forma contribuíram para ele, e a quem estou imensamente grato, sendo demasiadas para que possa citá-las a todas.

Em primeiro lugar tenho de agradecer às minhas orientadoras do estágio, a Professora Doutora Isabel Fernandes e a Doutora Ana Isabel Janeiro, que pacientemente me incutiram de imenso conhecimento e me guiaram durante todo o processo, dando todo o seu apoio e sugestões para que este trabalho fosse o melhor possível.

Ao Doutor António Santos Silva, e à Técnica Superior Ana Paula Menezes, investigadores no Departamento de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, os meus agradecimentos por possibilitarem o acesso às instalações do LNEC, em particular ao microscópio eletrónico de varrimento, assim como pela ajuda na obtenção de resultados fundamentais para este estudo.

Expresso também a minha gratidão para com o Professor Doutor Manuel Pereira, do Instituto Superior Técnico, que possibilitou a utilização do difractor de raios-X, e concedeu a sua importante ajuda na interpretação dos resultados daí obtidos.

Mostro o meu reconhecimento ao Doutor Pedro Rodrigues, pela sua contribuição nas análises com microsonda eletrónica, e à Doutora Cynthia Mourão, pelo fabrico de lâminas delgadas.

Agradeço ao Professor Doutor Benoit Fournier, que foi quem forneceu as amostras provenientes do Havai, contribuindo assim para a realização de uma parte essencial do trabalho desenvolvido.

Aos Docentes do Mestrado em Geologia Económica, os Professores Doutores António Mateus, Miguel Gaspar, Jorge Figueiras e Mário Abel, agradeço todo o ensino fornecido, que permitiu alargar em muito os meus conhecimentos, assim como a disponibilidade que sempre tiveram para esclarecimento de dúvidas e ajuda ao trabalho. Agradeço também à Professora Doutora Isabel Costa, devido à sua ajuda na análise petrográfica.

Demonstro também os meus agradecimentos para com a Técnica Superior Vera Lopes, que disponibilizou material essencial ao trabalho prático realizado.

Dirijo-me também aos meus colegas de mestrado, que me acompanharam durante todo o processo, concedendo a sua ajuda sempre que requisitada, com quem partilhei ótimos momentos e que contribuíram com a sua boa disposição para que vários momentos mais difíceis fossem ultrapassados. Estou eternamente grato para com eles.

A todos os meus amigos, que durante a realização do estágio ouviram os meus problemas, deram o seu apoio da melhor maneira possível, e compreenderam a minha falta de tempo que muitas vezes tive para estar na sua companhia devido à quantidade de trabalho que tinha de ser realizada.

Por último, mas que tiveram uma enorme importância e contribuição, agradeço à minha família, em especial aos meus pais, que sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas e fizeram o seu melhor para que pudesse seguir os meus sonhos e ambições, estando sempre disponíveis para tudo o que eu necessitasse.



## RESUMO

O betão é o material de construção mais usado a nível mundial, permitindo a edificação de várias estruturas, desde edifícios habitacionais até grandes obras como pontes e barragens. Apesar de ter uma grande resistência e durabilidade, o betão não é imune à degradação, que com o tempo causa a perda de propriedades por parte deste material, inviabilizando o funcionamento da estrutura. Uma das causas comuns desta degradação é a reação álcalis-agregado, que ocorre no interior do betão e leva à sua fracturação devido à formação de produtos expansivos. Este relatório foca-se nas reações álcalis-sílica, um tipo de reação álcalis-agregado em que formas de sílica potencialmente reativas reagem com os álcalis presentes no cimento, formando um gel sílico-alcálico, expansivo na presença de humidade. A melhor maneira de precaver estas reações é a seleção de agregados para o fabrico de betão que não sejam reativos aos álcalis, e cuja utilização permitirá um aumento no tempo de vida útil das estruturas.

Os agregados utilizados no betão podem ser de natureza diversa, podendo ser utilizadas rochas vulcânicas com essa finalidade em especial nas ilhas vulcânicas, devido à inexistência de outro tipo de rochas e ao baixo valor económico dos agregados, que torna a importação destes materiais não rentável. As rochas vulcânicas contêm, em muitos casos, fases de sílica que podem ser reativas aos álcalis, como o vidro vulcânico, havendo a necessidade de estudar estas rochas do ponto de vista da sua reatividade e identificar quais as formas de sílica que contém, antes de se proceder à sua incorporação no betão.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é a identificação de formas de sílica potencialmente reativas aos álcalis, em amostras de rochas vulcânicas que são utilizadas, já foram utilizadas, ou que se quer utilizar no fabrico de betão, com diferentes níveis de reatividade aos álcalis e provenientes de diversos locais a nível mundial, a fim de relacionar as fases de sílica presentes com a reatividade das rochas. O uso de várias metodologias para atingir este objetivo (petrografia, microsonda eletrónica, difração de raios-X, digestão com ácido fosfórico e *Gel Pat Test*) permite também efetuar uma comparação entre elas, sendo assim possível averiguar quais os melhores métodos a utilizar.

O trabalho desenvolvido permitiu concluir que o exame petrográfico das amostras, recorrendo também ao uso de microsonda eletrónica, assim como o método do ácido fosfórico, são metodologias que produzem bons resultados na identificação de formas de sílica em rochas vulcânicas. Concluiu-se também que as formas de sílica que estão relacionadas com uma maior reatividade das amostras são a opala, o vidro vulcânico (quando o conteúdo em  $\text{SiO}_2$  é superior a 65%) e a calcedónia.

**Palavras-Chave:** Betão; Reações álcalis-sílica; Agregados vulcânicos;

## ABSTRACT

Concrete is the most commonly used construction material worldwide, allowing the edification of several structures from residential buildings to bridges and dams. Despite its great resistance and durability, concrete is not immune to deterioration, causing the loss of properties of this material with time and putting the structures at risk. A common cause that leads to concrete's degradation is the alkali-aggregate reaction that occurs inside the concrete, causing the appearance of fractures due to the formation of expansive products. This report focus on the alkali-silica reactions, a type of alkali-aggregate reaction, in which the potential reactive forms of silica, present in the aggregates, react with the cement's alkalis forming an alkali-silicate gel, expansive in the presence of moisture. The best way to prevent these reactions is by selecting non-alkali reactive aggregates to be used in concrete, allowing a longer lifetime of the structures.

The aggregates used in concrete can be of different natures. Volcanic rocks are a valid option in certain places such as in volcanic islands, due to the inexistence of other rocks and the low aggregates' economic value, which makes the importation of these materials non-rentable. The volcanic rocks contain, in many cases, silica phases that might be alkali-reactive namely volcanic glass, which makes it necessary to study the reactivity of the rocks and the identification of the silica forms contained in them, before being used in the concrete production.

Therefore, this study aims at the identification of potentially alkali-reactive forms of silica in volcanic rocks that are being, have been or it is intended to be used in concrete production, with different alkali-reactivity levels and from different locations around the world in order to relate the silica phases present in the rocks with their reactivity. The use of different methods (petrographic study, electron probe micro-analyzer, X-ray diffraction, phosphoric acid digestion and Gel Pat Test) allows the comparison of the tests results and leads to the conclusion about which tests are the best to be used.

The study developed showed that the petrographic examination of the samples, complemented with the use of the electron probe micro-analyzer, and the phosphoric acid digestion, are methods that produce good results in the identification of silica forms in volcanic rocks. It has been also concluded that the silica forms related with a sample's higher reactivity are the opal, the volcanic glass (when the silica content it's above 65%) and the chalcedony.

**Keywords:** Concrete; Alkali-silica reactions; Volcanic aggregates



# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xi
1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Enquadramento do problema .....	1
1.2 - Objetivos .....	2
1.3 - Organização do relatório de estágio .....	3
2 - ENQUADRAMENTO TEÓRICO .....	5
2.1 - Betão .....	5
2.2 - Reações álcalis-agregado .....	7
2.3 - Reações álcalis-sílica .....	7
3 - METODOLOGIAS .....	11
3.1 - Exame Petrográfico – RILEM AAR-1.1 .....	11
3.1.1 - Fabrico de lâminas delgadas polidas .....	12
3.2 - Microscopia Eletrónica de Varrimento .....	12
3.2.1 - EDS .....	13
3.2.2 - EPMA .....	13
3.3 - Difração de Raios-X .....	15
3.4 - Digestão com ácido fosfórico .....	15
3.5 - Gel Pat Test (GPT) .....	16
4 - MATERIAIS ESTUDADOS .....	19
4.1 - Proveniência das amostras .....	19
5 - RESULTADOS .....	23
5.1 - Caracterização das amostras .....	23
5.1.1 - Amostra MFU .....	23
5.1.2 - Amostra MMA .....	27
5.1.3 - Amostra VFX .....	30
5.1.4 - Amostra TF-AZ .....	35
5.1.5 - Amostra T15 .....	37
5.1.6 - Amostra HW4 .....	42

5.1.7 - Amostra HW5 .....	44
5.1.8 - Amostra HW6 .....	46
5.1.9 - Amostra ISL-RA .....	48
5.1.10 - Amostra ISL-HV .....	53
5.1.11 - Amostra ISL-TOL .....	59
5.1.12 - Amostra RLM .....	61
5.2 - Gel Pat Test (GPT).....	63
5.2.1 - Amostra ESK1 .....	63
5.2.2 - Amostra SMA2 .....	64
5.2.3 - Amostra SMG4 .....	66
5.2.4 - Amostra T1 .....	67
5.2.5 - Amostra T4 .....	68
6 - DISCUSSÃO .....	69
6.1 - Metodologias.....	69
6.1.1 - Petrografia.....	69
6.1.2 - MEV-EPMA .....	69
6.1.3 - DRX .....	70
6.1.4 - Digestão com ácido fosfórico.....	70
6.1.5 - Gel Pat Test.....	71
6.2 - Relação entre a reatividade e a sílica presente nas amostras.....	71
7 - CONCLUSÕES .....	73
BIBLIOGRAFIA.....	75
ANEXOS.....	79

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 4.1</b> - Localização das pedreiras de onde foram recolhidas as amostras a serem utilizadas no estudo, sendo que os números no mapa correspondem à numeração e ordem com que cada local é descrito. ....	21
<b>Figura 5.1</b> – Fotografias da amostra MFU ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: aspeto geral da amostra, observando-se fenocristais de olivina inseridos numa matriz composta por plagioclases e magnetite. Fotos C e D: fenocristal de olivina, em que é possível observar bem a alteração do cristal para idingsite (maioritariamente) e serpentina. Foto E: fenocristal de piroxena bastante alterado, inserido numa matriz composta essencialmente por vidro e plagioclases. Foto F: matriz composta maioritariamente por vidro vulcânico, de cor amarelada, no qual se encontram alguns cristais num avançado estado de alteração. ....	25
<b>Figura 5.2</b> – Difractograma da amostra MFU. Plg – plagioclase; Ol – olivina; Px – piroxena. ....	26
<b>Figura 5.3</b> - Difractograma do resíduo da amostra MFU, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; BPO <sub>4</sub> – ortofosfato de boro; NaBF <sub>4</sub> – tetrafluoroborato de sódio. ....	26
<b>Figura 5.4</b> - Fotografias da amostra MMA ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, C e D foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: fenocristal de plagioclase com minerais de argila (cor avermelhada), inserido na matriz de plagioclase e magnetite. Foto B: aglomerado de cristais de piroxena, numa matriz de plagioclase e magnetite. Foto C: fenocristais de olivina. Foto D: cristal de anfíbola. ....	28
<b>Figura 5.5</b> - Espectro EDS de uma olivina, presente na amostra MMA. ....	28
<b>Figura 5.6</b> - Comparação entre os difractogramas das duas amostras provenientes da Madeira, antes da digestão com ácido fosfórico. ....	29
<b>Figura 5.7</b> - Difractograma do resíduo da amostra MMA, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; BPO <sub>4</sub> – ortofosfato de boro; NaBF <sub>4</sub> – tetrafluoroborato de sódio. ....	29
<b>Figura 5.8</b> - Fotografias da amostra VFX ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, C, F e H foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: fenocristais de olivina alterada para serpentina, numa matriz maioritariamente constituída por plagioclase e magnetite, com algumas piroxenas. Foto C: vazio preenchido por cristais de calcite e, provavelmente, quartzo. Foto D: cristal de olivina corroído e alterado. Fotos E e F: cristais de zeólito com minerais de argila. Fotos G e H: clorite provavelmente resultante de um cristal de olivina, numa matriz de magnetite e argilas. ....	32
<b>Figura 5.9</b> - Difractograma da amostra VFX da zona mais alterada. Non – nontronite; ill – illite; Cal – calcite; Mag – magnetite; Fsp – feldspato; Chl – chlorite. ....	33
<b>Figura 5.10</b> - Difractograma do resíduo da amostra VFX da zona mais alterada, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; BPO <sub>4</sub> – ortofosfato de boro. ....	33
<b>Figura 5.11</b> - Difractograma da amostra VFX, da zona menos alterada. Plg – plagioclase; Px – piroxena; Mag – magnetite. ....	34
<b>Figura 5.12</b> - Difractograma do resíduo da amostra VFX da zona menos alterada, após digestão com ácido fosfórico (BPO <sub>4</sub> ). ....	34
<b>Figura 5.13</b> - Fotografias da amostra TF-AZ ao microscópio ótico de transmissão. A foto B foi obtida em nicóis cruzados. Fotos A e B: litoclasto de basalto onde se pode observar plagioclases (incolor), anfíbola (verde/amarelo) e biotite (castanho). Foto C: cristal de olivina inserido num clasto de vidro vulcânico. Foto D: cristal de quartzo (incolor), cristal de biotite (castanho com clivagem bem visível) e vidro vulcânico (negro). ....	35

<b>Figura 5.14</b> - Fotografias da amostra TF-AZ ao microscópio ótico de transmissão. A foto B foi obtida em nicóis cruzados. Foto A: mineraloclasto de feldspato, com vidro vulcânico a preencher fraturas. Foto B: litoclasto de natureza riodacítica. ....	36
<b>Figura 5.15</b> - Difractograma da amostra TF-AZ. Fsp – feldspatos; ill – ilite; Px – piroxena. ....	36
<b>Figura 5.16</b> - Difractograma do resíduo da amostra TF-AZ, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – Quartzo; BPO4 - ortofosfato de boro. ....	36
<b>Figura 5.17</b> - Fotografias da amostra T15 ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, F e H foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: fenocristais de plagioclase, numa matriz de vidro e plagioclase; um dos fenocristais apresenta inclusões de vidro vulcânico. Foto B: fenocristais de olivina e piroxena. Fotos C e D: Fenocristais de plagioclase e piroxena numa matriz composta por vidro vulcânico. Fotos E e F: aglomerado de calcedônia, que provavelmente deriva da alteração de outro mineral. Foto G: cristal corroído e alterado (provavelmente olivina) que se encontra preenchido por calcedônia e carbonatos, numa partícula de agregado no betão. Foto H: fissura preenchida por esmectite e serpentina, numa partícula de agregado no betão. ....	40
<b>Figura 5.18</b> - Difractograma da amostra T15. Plg – plagioclase; Px – piroxena; Mag – magnetite....	41
<b>Figura 5.19</b> - Difractograma do resíduo da amostra T15, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; Crs – cristobalite; BPO4 – ortofosfato de boro. ....	41
<b>Figura 5.20</b> - Fotografias da amostra HW4 ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: matriz de plagioclases, piroxenas e magnetite. Fotos C e D: aglomerado de quartzo criptocristalino. ....	42
<b>Figura 5.21</b> - Difractograma da amostra HW4. Px – piroxena; Plg – plagioclase. ....	43
<b>Figura 5.22</b> - Difractograma do resíduo da amostra HW4, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; Crs – cristobalite; Opl – opala; BPO4 – ortofosfato de boro. ....	43
<b>Figura 5.23</b> - Fotografias da amostra HW5 ao microscópio ótico de transmissão, com nicóis paralelos (esquerda) e nicóis cruzados (direita). As fotos mostram um fenocristal de olivina, numa matriz de plagioclase e magnetite. Podem também ser observados alguns cristais de biotite. ....	44
<b>Figura 5.24</b> - Difractograma da amostra HW5. Plg - plagioclase; Px – piroxena; Py – pirite. ....	45
<b>Figura 5.25</b> - Difractograma do resíduo da amostra HW5, após digestão com ácido fosfórico. Plg - plagioclase; Qtz – quartzo; BPO4 – ortofosfato de boro.....	45
<b>Figura 5.26</b> - Fotografias da amostra HW6 ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: matriz de plagioclases e magnetite, onde são visíveis fenocristais de piroxena. Fotos C e D: fenocristais de plagioclase em matriz de plagioclase e magnetite. ....	46
<b>Figura 5.27</b> - Comparação entre os difractogramas das três amostras provenientes do Havai. ....	47
<b>Figura 5.28</b> - Difractograma do resíduo da amostra HW6, após digestão com ácido fosfórico. Plg – Plagioclase; Qtz – quartzo; Trd – tridimite; BPO4 – ortofosfato de boro.....	47
<b>Figura 5.29</b> - Fotografias da amostra ISL-RA ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, D e F foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: cristais de plagioclase, olivina e piroxena. Fotos C e D: vidro vulcânico (zona negra) com cristais de plagioclase finos no interior. Fotos E e F: agregado de plagioclase e piroxena. ....	50
<b>Figura 5.30</b> - Espectro EDS da área representada nas Figuras 5.29E e 5.29F, correspondentes a amostra ISL-RA. ....	51
<b>Figura 5.31</b> - Difractograma da amostra ISL-RA. Plg – plagioclase; Ol – olivina; Px –piroxena. ....	52
<b>Figura 5.32</b> - Difractograma do resíduo da amostra ISL-RA, após digestão com ácido fosfórico. Crs – cristobalite; BPO4 – ortofosfato de boro.....	52
<b>Figura 5.33</b> - Fotografias da amostra ISL-HV ao microscópio ótico de transmissão. As fotos A, D e F foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: biotite/anfíbolos, num agregado de grãos de quartzo. No centro, rodeado por biotite, aparenta estar presente quartzo criptocristalino. Foto B: quartzo (incolor) e	

vidro vulcânico (castanho). Fotos C e D: associação mineralógica de plagioclase, piroxena e magnetite, em conjunto com o que aparenta ser vidro vulcânico intersticial (acastanhado com nicóis paralelos e isótropo com nicóis cruzados). Foto E: cristais de plagioclase e vidro vulcânico. Foto F: tufo vulcânico com quartzo, vidro e óxidos de ferro.....	56
<b>Figura 5.34</b> - Fotografias da amostra ISL-HV ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, E e F foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: zeólito associado a piroxena, plagioclase e óxidos de ferro, assim como a algum vidro vulcânico. Foto B: cristais de plagioclase em vidro vulcânico (isótropo), com cristais de quartzo a preencherem o que aparenta ser fraturas tardias. Foto C: palagonite (amarelo) com cristais de plagioclase no seu interior (incolors), e também com pequenos aglomerados de clorite (verde). Foto D: vidro vulcânico a sofrer alteração (castanho/amarelo), com cristais de plagioclase (incolor) e aglomerados de clorite (verde). Foto E: associação mineralógica de carbonatos (tintas de interferências de ordens altas), epídoto (tintas de interferência azuis/rosa), clorite (tintas de interferência verde/azul anômalas) e cristais alongados de plagioclase. Foto F: carbonatos (tintas de interferência de ordem superior) em conjunto com vidro vulcânico (isótropo) e calcedônia (aglomerados de cristais com tintas de interferência brancas de 1ª ordem). .....	57
<b>Figura 5.35</b> - Difractograma da amostra ISL-HV. Plg – plagioclase; Px – piroxena. ....	58
<b>Figura 5.36</b> - Difractograma do resíduo da amostra ISL-HV, após digestão com ácido fosfórico.;Crs – cristobalite; Qtz – quartzo; BPO4 – ortofosfato de boro. ....	58
<b>Figura 5.37</b> – Fotografia da amostra ISL-TOL ao microscópio ótico de transmissão, em nicóis paralelos (direita) e nicóis cruzados (esquerda). A foto representa um toleito olivínico, constituído por cristais de plagioclase, piroxena e olivina. ....	59
<b>Figura 5.38</b> - Comparação entre os difractogramas das três amostras provenientes da Islândia.....	60
<b>Figura 5.39</b> - Difractograma do resíduo da amostra ISL-TOL, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; Crs – cristobalite; BPO4 – ortofosfato de boro. ....	60
<b>Figura 5.40</b> - Fotografias da amostra RLM ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidos em nicóis cruzados. Fotos A e B: aglomerado de quartzo e tridimite. Os cristais de tridimite apresentam-se sob a forma de finas agulhas. Fotos C e D: Lâmina delgada corada com cobalto-nitrito, que cora os feldspatos com um tom amarelado (em nicóis paralelos), permitindo distingui-los com maior facilidade do quartzo. ....	61
<b>Figura 5.41</b> - Difractograma do resíduo da amostra RLM. FK – feldspato potássico; Trd – tridimite; Qtz – quartzo. ....	62
<b>Figura 5.42</b> - Difractograma do resíduo da amostra RLM, após digestão com ácido fosfórico. Trd – tridimite; Qtz – quartzo. ....	62
<b>Figura 5.43</b> – Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra ESK1, durante o GPT.....	64
<b>Figura 5.44</b> - Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra SMA2, durante o GPT.....	65
<b>Figura 5.45</b> - Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra SMG4, durante o GPT.....	66
<b>Figura 5.46</b> - Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra T1, durante o GPT.....	67
<b>Figura 5.47</b> - Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra T4, durante o GPT.....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Fases de sílica potencialmente reativas aos álcalis (adaptado de Nixon & Sims, 2003)...	8
<b>Tabela 3.1</b> - Padrões utilizados na análise quantitativa de micas, recorrendo ao MEV.....	13
<b>Tabela 3.2</b> – Padrões utilizados na análise quantitativa de plagioclases, recorrendo ao MEV.....	14
<b>Tabela 3.3</b> - Padrões utilizados na análise quantitativa de piroxenas, recorrendo ao MEV.....	14
<b>Tabela 3.4</b> – Padrões utilizados na análise quantitativa de epídoto, recorrendo ao MEV.....	14
<b>Tabela 4.1</b> - Correspondência entre a referência de cada amostra, a localização geográfica e a respetiva litologia. ....	19
<b>Tabela 5.1</b> – Análise quantitativa da composição química do vidro vulcânico presente na amostra MFU, em % (p/p). A diferença do total para 100 deverá corresponder a água. ....	23
<b>Tabela 5.2</b> – Análise quantitativa da composição química de olivinas presentes na amostra MFU, em % (p/p).....	23
<b>Tabela 5.3</b> - Análise quantitativa da composição química de piroxenas, presentes na amostra MMA, em % (p/p).....	27
<b>Tabela 5.4</b> - Análise quantitativa da composição química de piroxenas, presentes na amostra VFX, em % (p/p).....	31
<b>Tabela 5.5</b> - Análise quantitativa da composição química de zeólitos, presentes na amostra VFX, em % (p/p).....	31
<b>Tabela 5.6</b> - Análise quantitativa da composição química de piroxenas, presentes na amostra T15, em % (p/p).....	37
<b>Tabela 5.7</b> – Análise quantitativa da composição química de vidro vulcânico, presente na amostra T15, em % (p/p). ....	38
<b>Tabela 5.8</b> – Análise quantitativa da composição química de esmectites, presentes na amostra T15, em % (p/p).....	38
<b>Tabela 5.9</b> - Análise quantitativa da composição química de plagioclases, presentes na amostra ISL-RA, em % (p/p) .....	48
<b>Tabela 5.10</b> – Análise quantitativa da composição química de vidro vulcânico, presente na amostra ISL-RA, em % (p/p) .....	49
<b>Tabela 5.11</b> - Análise quantitativa da composição química de vidro vulcânico, presente na amostra ISL-HV, em % (p/p).....	54
<b>Tabela 5.12</b> - Análise quantitativa da composição química de plagioclases, presentes na amostra ISL-HV, em % (p/p). ....	54
<b>Tabela 5.13</b> - Análise quantitativa da composição química do zeólito presente na amostra ISL-HV, em % (p/p).....	55
<b>Tabela 6.1</b> – Classificação das amostras em classes de reatividade através do exame petrográfico, conforme descrito na recomendação RILEM 1.1 (2013). ....	69
<b>Tabela 6.2</b> – Resultados da digestão das amostras com ácido fosfórico (percentagem de amostra que resistiu ao ensaio e fases presentes no resíduo).....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EPMA	Electron Probe Micro-Analyzer
FCUL	Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
GPT	Gel Pat Test
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
RAA	Reações Álcis-Agregado
RAC	Reações Álcis-Carbonato
RAS	Reações Álcis-Sílica
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux





# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Enquadramento do problema

Desde os princípios da Humanidade que os recursos geológicos são utilizados para satisfazer grande parte das necessidades e facilitar o seu quotidiano. Já nos tempos pré-históricos, na Idade da Pedra, eram fabricadas ferramentas utilizando determinados tipos de rocha indicados para a respetiva função, remontando as ferramentas mais antigas já descobertas ao Pleistocénico (Kuhn, 2007). Com a descoberta de novas técnicas para fabrico de ferramentas ao longo dos tempos e o avanço tecnológico das últimas décadas, tem sido cada vez mais necessário procurar novos recursos geológicos, e sempre em maior quantidade, como consequência do aumento progressivo da população mundial. A prospeção de recursos geológicos tornou-se de extrema importância na sociedade atual, havendo a necessidade de constante abastecimento para a manutenção do nível de vida nos países mais desenvolvidos e em desenvolvimento. Assim sendo, a descoberta e exploração de novos depósitos e massas minerais é essencial para a evolução humana, exercendo o geólogo um papel fundamental nesta situação. De entre os recursos mais utilizados encontram-se os metais, com inúmeras aplicações, recursos energéticos, e outros recursos não metálicos, como é o caso dos agregados utilizados no fabrico de betão, onde está focada este relatório de estágio.

O betão é um material de construção de extrema importância na atualidade, sendo utilizado na construção de grandes estruturas, tais como pontes e barragens. Para o seu fabrico mistura-se cimento com agregados, que podem ser de natureza diversa (naturais, artificiais e reciclados), e água, sendo também utilizados adjuvantes e adições para melhorar as propriedades físicas do betão (Fernandes, 2005).

No entanto, apesar da sua utilidade e durabilidade, este é um material que se torna suscetível a sofrer deterioração devido a vários fatores, nomeadamente às condições climáticas (como por exemplo os consecutivos ciclos de congelação e descongelação), ações físicas e químicas, entre outros. Outro importante fator responsável pela degradação das estruturas de betão são as reações internas que ocorrem entre os elementos constituintes do betão, como é o caso das reações álcalis-agregado (RAA). Esta degradação, e consecutiva perda de propriedades por parte do betão nas estruturas, resulta na necessidade de se efetuarem obras de recuperação, e nos casos mais extremos, na construção de uma nova estrutura, o que significa investimentos onerosos (Fernandes & Broekmans, 2013). Devido a esta situação, a pesquisa na identificação das causas da deterioração do betão e a avaliação dos materiais a incorporar neste revelam-se de extrema importância, havendo necessidade de identificar aqueles materiais que serão potencialmente reativos e que poderão diminuir o tempo de vida útil das estruturas.

As RAA são reações químicas que ocorrem entre os álcalis presentes no cimento e os minerais que compõem os agregados rochosos utilizados. As reações álcalis-sílica (RAS), que são um tipo de RAA, levam à produção de um gel higroscópico, isto é, expansivo na presença de humidade, que provoca fissuras no betão (Wigum *et al.*, 2007). A melhor maneira de prevenir estas reações é o uso de agregados que tenham baixa reatividade aos álcalis (Fernandes, 2005). A classificação de um agregado como reativo, ou não, efetua-se principalmente através do estudo da sua mineralogia, a fim de determinar a existência de fases minerais potencialmente reativas. É nesta situação que o geólogo desempenha um importante papel, pois possui as competências e conhecimentos necessários para identificar a mineralogia das rochas a serem utilizadas como agregados, através de análise petrográfica com auxílio do microscópio ótico, uma técnica chave para a avaliação da reatividade (Gilbert, 1995).

Outras técnicas incluem análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varrimento (MEV), para além de outros ensaios químicos e petrográficos. Ao caracterizar a mineralogia de uma rocha, o geólogo pode avaliar se ela irá ter um bom comportamento no betão quando utilizada como agregado, identificando quais os seus elementos que poderão demonstrar reatividade aos álcalis, e assim também determinar, por exemplo, numa pedreira em que a rocha apresente características heterogêneas, as áreas a serem exploradas que contêm rochas com boas propriedades para a sua extração e uso no fabrico do betão como agregados. Além disso, a partir da composição da rocha, é possível definir a composição do cimento necessário para fabricar betão utilizando a respetiva rocha como agregado.

A investigação neste assunto tem sido desenvolvida a nível mundial desde meados do século XIX, mas apenas na década de 1990 se identificou a existência de RAA em diversas estruturas no nosso país, tais como pontes e barragens, que necessitaram de reparações na sua estrutura (Ramos, 2013). Dado que a ocorrência das RAA depende bastante (entre outros fatores) dos agregados utilizados no fabrico do betão, é de elevada importância o estudo da sua possível reatividade quando incorporados numa estrutura. É neste assunto que este trabalho se baseia, no qual são estudados vários agregados de origem vulcânica, incidindo nas fases minerais ou mineralóides que possam ser prejudiciais ao betão, classificando assim a sua reatividade.

## **1.2 - Objetivos**

O estudo de agregados vulcânicos, neste relatório de estágio, que foram, são atualmente, e/ou pretende-se que venham a ser utilizados no fabrico de betão, tem como principais objetivos:

- i. A identificação de fases minerais ou mineralóides nas diferentes amostras de agregados que possam ser prejudiciais ao betão, com foco principal nas fases de sílica, que são de extrema importância nas RAS, as principais RAA abordadas nesta tese.
- ii. Relacionar a presença das fases de sílica com a reatividade dos agregados documentada posteriormente, seja em casos de obra ou outros estudos de reatividade efetuados nos agregados.
- iii. A utilização de diferentes metodologias analíticas para a identificação de fases prejudiciais que possam estar presentes nos agregados e que permitem a sua classificação quanto à reatividade, permitindo assim definir quais os métodos mais adequados a serem utilizados nesta função.

Para atingir estes objetivos, foram selecionados vários agregados vulcânicos de diferentes locais do mundo (Portugal continental, Arquipélagos da Madeira e Açores, Havai, Moçambique, Islândia e Turquia) e diferentes litologias, tendo também diferentes níveis de reatividade já reportados, de modo a ser possível relacionar a presença de fases de sílica com a reatividade dos agregados, havendo também uma amostragem diversificada para o estudo. Os vários métodos utilizados consistem no estudo petrográfico, como recomendado nos testes RILEM AAR-1.1 e 1.2 (Fernandes *et al*, 2016; Nixon & Sims, 2016), conjugado com outras técnicas para a caracterização mineralógica das amostras, assim como outros testes químicos. Outro objetivo secundário é a identificação de produtos das RAS do ponto de vista químico/mineralógico em termos da sua composição, que possam permitir/facilitar a relação da reatividade das amostras com as fases de sílica presentes.

### **1.3 - Organização do relatório de estágio**

O presente relatório encontra-se dividida em 7 capítulos:

- Capítulo 1 – Introdução
- Capítulo 2 – Enquadramento teórico
- Capítulo 3 – Metodologias
- Capítulo 4 – Materiais estudados
- Capítulo 5 – Resultados
- Capítulo 6 – Discussão
- Capítulo 7 – Conclusões

O primeiro capítulo introduz e enquadra o tema do relatório, abordando muito brevemente a questão das RAA, para além de apresentar os objetivos do trabalho e a organização da tese.

No Capítulo 2 estão descritos vários aspetos relativos à composição do betão, descrevendo os seus componentes, dando maior foco aos agregados, tratando as diferentes características que estes possam ter e alguns aspetos económicos a ter em conta quanto à sua seleção. São também abordadas as RAA, com principal ênfase nas RAS, descrevendo os vários aspetos que influenciam a ocorrência destas reações.

O Capítulo 3 apresenta as metodologias utilizadas para atingir os objetivos do relatório, descrevendo como funcionam, a sua utilidade e o fim com que foram utilizadas durante o trabalho prático.

No Capítulo 4 estão enumerados os materiais utilizados como objeto de estudo, referindo a sua litologia e proveniência. É apresentado também um breve enquadramento geológico quanto ao local onde estas foram recolhidas.

A descrição pormenorizada dos resultados obtidos em cada amostra, através da aplicação dos diferentes métodos apresentados no quarto capítulo, encontra-se no Capítulo 5. Este capítulo encontra-se subdividido por amostras, sendo que para cada amostra é apresentada a descrição petrográfica, seguida das análises efetuadas no MEV, análise por DRX e os resultados do ensaio com ácido fosfórico. Os resultados do Gel Pat Test (GPT) encontram-se no final do capítulo.

De seguida, no Capítulo 6, os diferentes resultados são comparados entre si, permitindo discutir a reatividade das amostras e a sua relação com a presença de formas de sílica, assim como a utilidade das metodologias usadas para determinar este aspeto.

Por último, no Capítulo 7 estão sumarizadas as conclusões finais do trabalho, destacando também os aspetos mais relevantes dos resultados obtidos.



## 2 - ENQUADRAMENTO TEÓRICO

### 2.1 - Betão

O betão é um material constituído pela mistura de cimento, agregados grossos e finos e água, com ou sem a incorporação de adições e adjuvantes, que desenvolve as suas propriedades mecânicas por hidratação do cimento (NP EN 206-1, 2007), permitindo assim a sua utilização em várias estruturas e tornando-o num importante material de construção. Existem vários tipos de betão, sendo o tratado neste trabalho, um betão de cimento Portland.

O cimento é um material granular fino que funciona como um ligante, capaz de ligar fragmentos de rochas (agregados) devido às suas propriedades coesivas, após o seu endurecimento devido às reações químicas que ocorrem quando entra em contacto com a água, estando caracterizado por uma elevada alcalinidade (Fernandes, 2005). O cimento Portland é constituído na sua maioria por clínquer, ao qual é adicionado gesso, cuja função é retardar a presa do cimento quando é adicionada água, e outros aditivos. O clínquer é composto por 4 componentes principais, sendo os que se encontram em maior quantidade e que mais contribuem para a resistência mecânica do betão o silicato tricálcico ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) e o silicato bicálcico ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ), constituindo até 60% do volume do cimento. Os outros componentes referidos são o aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o ferroaluminato tetracálcico ( $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Bye, 1999). A formação destes compostos é conseguida através do aquecimento da matéria-prima utilizada num forno, que passa por várias etapas, sendo a temperatura máxima deste 1700 °C. O cimento deverá ter entre 60 a 69% de CaO e entre 17 a 25% de  $\text{SiO}_2$ , até 8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e até 6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contendo ainda outros componentes secundários, como os álcalis ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ), cuja quantidade não deve ser superior a 1,3%. Sendo assim, devido à enorme quantidade de CaO necessária, a principal matéria-prima utilizada são calcários/margas, em conjunto com outros materiais, que poderão ser areias, argilas, etc. (Bye, 1999).

Os agregados constituem cerca de três quartos do volume do betão, cuja utilização se deve tanto a razões económicas, pois o seu custo é menor que o do cimento, como a razões técnicas, conferindo propriedades mecânicas importantes ao betão, sendo a resistência e durabilidade deste bastante condicionada pelas características dos agregados utilizados (Fernandes, 2005). Os agregados utilizados no betão podem ser bastante diversificados, havendo a possibilidade de estes serem naturais, ou seja, retirados de recursos geológicos como rochas e areias e tratados apenas por processos mecânicos (como é o caso dos agregados estudados neste relatório), artificiais, que foram submetidos a transformações térmicas e mecânicas, ou reciclados, em que são utilizados materiais provenientes da demolição de outras obras (Smith & Collins, 2001). No passado, os agregados eram descritos como inertes, mas desde a descoberta das RAA que este nome caiu em desuso, pois na verdade eles podem ser reativos e contribuir para a formação de produtos expansivos, por contacto com os álcalis presentes na pasta de cimento, o que leva à fracturação e perda das propriedades mecânicas do betão (Korkanç & Tugrul, 2005). O estudo dos agregados a utilizar deve incluir uma caracterização mineralógica e química dos materiais, tendo em conta o grau de alteração e também as propriedades físicas que irão condicionar a resistência mecânica do betão, tais como a porosidade, a dimensão das partículas e a distribuição granulométrica (Smith & Collins, 2001). Sendo os agregados um dos principais constituintes do betão, a sua seleção é importante para a viabilidade deste material e constitui a melhor forma de prevenção das RAS, devendo estes ser estáveis durante o tempo de vida da estrutura, tendo em conta também que diferentes tipos de estruturas irão ter diferentes requisitos quanto ao agregado utilizado (Fernandes, 2005).

A composição mineralógica do agregado terá influência na boa ou má prestação deste no betão, não só pela possível presença de minerais que ajudem ao desenvolvimento de RAA, como o caso de fases de sílica, feldspatos, entre outros, mas também devido à presença de outros minerais que apesar de não contribuírem diretamente para a reação, podem causar danos nas estruturas ou reduzir a qualidade do betão. Assim acontece com os minerais de argilas expansivos, que quando absorvem água aumentam o seu volume, e que num meio compacto como é o caso do betão irá levar à sua fracturação (Marfil & Maiza, 2006). Minerais do grupo das micas poderão ter vários efeitos negativos no betão, tais como reduzir a sua trabalhabilidade ou aumentar a acumulação de água, levando a uma deficiente ligação entre o cimento e as partículas de agregado e, conseqüentemente, reduzindo a resistência e durabilidade do mesmo (Fernandes, 2005).

Outro aspeto importante na seleção dos agregados a utilizar é o seu custo, havendo a necessidade de a construção ser economicamente viável com o menor custo possível, sem comprometer a integridade física da estrutura. Dois dos fatores que controlam o preço de um agregado são a dureza da rocha e o tamanho das partículas. Quanto ao primeiro fator, de um modo geral, quanto maior for a dureza e a compactação da rocha, e menor a sua fraturação, mais difícil é a sua extração de uma frente de exploração, incrementando os custos desta operação. Conseqüentemente, agregados de natureza calcária poderão ter, à partida, um maior custo que agregados de natureza granítica ou basáltica, considerando apenas este aspeto. No entanto, para este fator, há que também ter em conta o estado de alteração das rochas, pois uma rocha fresca preserva as propriedades originais e os minerais primários, sendo mais difícil a sua extração do que uma rocha alterada, cuja mineralogia evoluiu para minerais de menor dureza mais suscetíveis à meteorização, podendo encontrar-se mais fraturada que a rocha original. Há que ter em conta que apesar das rochas alteradas estarem associadas a um menor custo de extração, quando utilizadas como agregados para betão, poderão ser de menor qualidade, perdendo durabilidade e contendo minerais que são prejudiciais ao betão, como é o caso de argilas expansivas. (Marfil & Maiza, 2006)

O tamanho das partículas de agregado irá ter influência no seu preço pelo simples facto de que quanto menor as partículas, mais irá ser necessário moer a rocha extraída, havendo mais custos envolvidos numa rocha que passa por um maior tratamento mecânico. Para além disso, o uso de partículas maiores tem outra vantagem económica, pois o uso de cimento será mais reduzido. A escolha do tamanho das partículas tem que ter em conta não só o aspeto económico, mas também os requisitos da obra, havendo necessidade de serem utilizadas partículas de maior diâmetro em obras de maior volume, providenciando maior resistência mecânica à estrutura (Fernandes, 2005).

Os adjuvantes são materiais que modificam as características do betão devido a reações físico-químicas, e que podem ter várias funções, tais como acelerar a presa do betão ou reduzir a água de amassadura. As adições são materiais que são acrescentados à pasta de cimento, e que podem ser classificados segundo dois tipos: materiais inertes (tipo I) e materiais hidraulicamente ativos (tipo II). O material mais comum do tipo I é o “filler” calcário, que consiste num material finamente dividido semelhante ao cimento, que beneficia as propriedades do betão tais como a trabalhabilidade e a compactação. Os materiais do tipo II são principalmente pozolanas ou sílica de fumo e servem para aumentar a estabilidade química do betão (Fernandes, 2005). As pozolanas servem principalmente para aumentar a durabilidade do betão, sendo capazes de reduzir o tempo de instalação do mesmo, e em certos casos impedir a libertação de álcalis por parte dos agregados, tendo utilidade na prevenção das RAS (van Aardt & Visser, 1977; Çavdar & Yetgin, 2007). No caso da sílica de fumo, esta é extremamente reativa aos álcalis do cimento, consumindo-os antes do betão ser colocado na obra, devido ao muito reduzido tamanho das partículas que aceleram a reação, consumindo assim estes elementos e impedindo a ocorrência de RAS (Fernandes, 2005).

## 2.2 - Reações álcalis-agregado

As RAA são reações químicas intrínsecas ao betão, que ocorrem entre os álcalis que se encontram presentes na pasta de cimento (íões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e os minerais que compõem os materiais utilizados como agregados. Estas reações são danosas para o betão e respetiva estrutura onde este se encontra inserido, pois levam à geração de produtos expansivos, que causam o aumento volumétrico do betão e consequente fracturação (CUR-Recomendation 89, 2008). A deterioração gerada pelas RAA é lenta, manifestando-se entre 5 e 15 anos após a construção da estrutura, podendo no entanto manifestar-se durante bastante mais tempo. A reação irá terminar quando um dos reagentes se esgotar (Fernandes, 2005). Existem dois tipos de RAA, sendo elas as seguintes:

- Reações álcalis-sílica (RAS) – reação entre os álcalis do cimento e as formas de sílica reativas que se encontram presentes nos agregados, sendo esta a forma de RAA mais comum (Broekmans, 1999).
- Reações álcalis-carbonato (RAC) - os reagentes que atuam com os álcalis são cristais de dolomite, que estão presentes em rochas carbonatadas, ocorrendo portanto esta reação principalmente quando são utilizados agregados desta natureza (Ramos, 2013).

É nas RAS que o presente estudo se foca, não sendo abordadas as restantes tipologias de RAA, pois o principal objeto de estudo são as fases de sílica presentes nos agregados.

## 2.3 - Reações álcalis-sílica

As RAS são um tipo de RAA em que ocorre a solubilização de fases de sílica presentes nos agregados, devido a uma reação com os íões alcalinos e hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) que se encontram presentes na pasta de cimento e/ou também nos agregados (os mais comuns são os íões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ). Em presença de água forma-se um gel silicioso higroscópico, que ao absorver água aumenta o seu volume, expandindo e provocando a fracturação do betão ao longo do tempo (Broekmans, 1999). Para que ocorram RAS, é sempre necessário que estejam reunidas três condições: a) existência de fases de sílica solúveis nas partículas de agregado, em quantidade suficiente para que este seja considerado reativo; b) elevado teor em álcalis no cimento; c) humidade relativa superior a 75%, funcionando a água também como meio de transporte dos reagentes (Fernandes, 2005; CUR-Recommendation 89, 2008). Consequentemente, as estruturas de betão que se localizem em ambientes húmidos estão mais suscetíveis a sofrerem degradação por RAS, como é o caso de barragens, um dos locais onde as RAS deverão ser evitadas a todo o custo (Fernandes, 2005). Na reunião de todas estas condições, a RAS acaba por se tornar uma reação em cadeia: quando se dá a expansão do gel formado, por absorção de água, as tensões geradas acabam por fracturar a rocha, aumentando a sua porosidade e permeabilidade, podendo permitir a entrada de mais água na estrutura, que irá promover a RAS e causar uma progressiva expansão e fracturação da estrutura (Korkanç & Tugrul, 2005).

A sílica é um material anfotérico, isto é, que dissolve tanto em ambientes ácidos como básicos. Num ambiente com cimento Portland, o pH será bastante elevado, atingindo muitas vezes um valor superior a 13 (Broekmans, 1999). Num ambiente de elevado pH, a superfície das fases de sílica irá ser negativa electroquimicamente, o que resulta na atração de catiões presentes na solução que irão promover a dissolução das espécies (Ramos, 2013). No entanto, a reatividade da sílica depende de vários fatores, sendo um dos principais a natureza da própria sílica. Quando esta se apresenta sob a forma de quartzo, a sua estrutura dificilmente permitirá que esta reaja com os álcalis, a não ser que tenha ocorrido a deformação dos cristais (Broekmans, 1999).

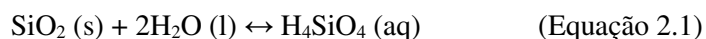
As fases de sílica mais suscetíveis de promover a RAS são minerais polimorfos do quartzo (Tabela 2.1), como a cristobalite e a tridimite, formas microcristalinas de sílica, tais como quartzo micro/criptocristalino e calcedónia, e formas de sílica amorfas, como é o caso da opala e do vidro vulcânico rico em sílica ( $\text{SiO}_2 > 65\%$ ) (Katayama *et al.*, 1989; Nixon & Sims, 2016). Os polimorfos do quartzo são mais instáveis que este do ponto de vista termodinâmico, dissolvendo mais facilmente. Também quanto menor o grau de cristalinidade da fase de sílica, maior será a sua tendência para a dissolução (Broekmans, 1999). As rochas vulcânicas podem ser potencialmente reativas quando o seu conteúdo em sílica for maior que 50% e contiverem formas de sílica reativa. No entanto, para prever a reatividade de uma rocha, é necessário ter em conta vários fatores, tais como a composição química da rocha, a quantidade de sílica e espécies (vidro e fases minerais/mineralóides) presentes, a heterogeneidade da pedreira ou depósito natural, entre outros (Katayama *et al.*, 1989).

**Tabela 2.1** – Fases de sílica potencialmente reativas aos álcalis (adaptado de Nixon & Sims, 2003).

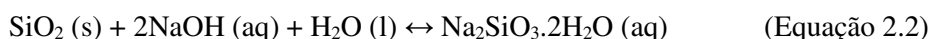
Fase mineral/mineralóide	Ocorrência	Reatividade em RAS
Calcedónia	Quartzo de textura muito fina, com microestrutura fibrosa característica	Reativa
Tridimite	Forma de sílica de alta temperatura que ocorre como constituinte metaestável em rochas vulcânicas. Ocorre como forma de baixa temperatura em arenitos com fósseis siliciosos e sílex	Reativa
Cristobalite		Reativa
Opala	Sílica amorfa hidratada e formas desordenadas de cristobalite	Altamente reativa
Quartzo	A forma de sílica cristalina mais comum	Quartzo deformado é potencialmente reativo. Algumas formas micro e criptocristalinas são reativas
Vidro vulcânico	Fase não cristalina que ocorre em rochas vulcânicas. Pode ser desvitrificada para cristais muito finos	Algum vidro vulcânico é reativo. Podem estar presentes tridimite e cristobalite quando desvitrificado
Vidro artificial	Fases ricas em álcalis (ex: pyrex)	Fases opalinas desordenadas podem estar presentes



A reação da dissolução da sílica é dada por:



Em condições como as que encontramos no betão, com pH superior a 9, o gel formado ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$  – formula simplificada, na verdade contém iões alcalinos, cálcio e outros elementos, não existindo uma composição estabelecida para o gel sílico-alcalino) irá comportar-se como um ácido, libertando iões  $\text{H}^+$  para a solução, cujo número irá depender do pH existente. Se o pH for entre 9 e 10, liberta apenas um ião  $\text{H}^+$ , mas se o pH subir, libertará mais, ocorrendo a libertação de todos os iões  $\text{H}^+$  da molécula para um pH superior a 12, dando origem a  $\text{SiO}_4^{4-}$  e a 4 iões  $\text{H}^+$  (Broekmans, 1999). Outras reações podem ocorrer, dependendo sempre das moléculas que estejam disponíveis para reagir. Na presença de NaOH e KOH, pode haver formação de gel sílico-sódico ou sílico-potássico, respetivamente, através das equações seguintes:



Nestes casos, quanto maior for a concentração de álcalis na solução, mais rápida será a reação de dissolução, permitindo que estes iões penetrem na estrutura da sílica, provocando assim a expansão destes cristais devido ao aumento de matéria no seu interior (Fernandes, 2005).

Outro aspeto que controla a solubilidade da sílica é o equilíbrio das espécies em solução. Quando a solução está em equilíbrio, a dissolução da sílica cessa, pois o número de moléculas de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  será o mesmo que de  $\text{SiO}_2$ . No entanto, se houver perturbação do sistema que baixe a concentração de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , como o caso de outros iões que se possam juntar à molécula e causar a desprotonação da mesma, a dissolução da sílica irá retomar até o equilíbrio ser novamente atingido. O tamanho das partículas de sílica também irá influenciar este fenómeno, sendo que quanto menores as esferas de sílica, maior será a sua solubilidade. No caso de haver pequenas descontinuidades na sílica, estas irão tender a ser preenchidas pela precipitação de sílica, o que diminui a porosidade (Broekmans, 1999).

As impurezas nas fases de sílica podem facilitar a sua solubilidade. O ião  $\text{Si}^{4+}$  pode ser substituído por outros iões de diferentes valências, como o  $\text{Al}^{3+}$  ou o  $\text{Fe}^{3+}$ , o que causa uma descompensação das cargas na estrutura. De modo a que o sistema atinja a neutralidade eletroquímica, a estrutura acaba por incorporar iões alcalinos e  $\text{H}^+$ , cuja mobilidade é maior, ou seja, aumentam a solubilidade das fases de sílica. O mesmo ocorre quando o ião  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $4\text{H}^+$  (Broekmans, 1999).

A RAS pode ainda ser incrementada devido à presença de outros minerais/rochas existentes nos agregados, como é o caso dos feldspatos e consequentemente, dos basaltos. O que acontece nestes casos é que a portlandite presente no cimento ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pode reagir com os feldspatos existentes, e provocar a libertação de KOH e NaOH, através da substituição do sódio e potássio por cálcio (van Aardt & Visser, 1977). A portlandite é um mineral que é libertado durante a hidratação do cimento, devido à transformação dos silicatos bicálcico e tricálcico em silicatos hidratados de cálcio (Fernandes, 2005). A quantidade de álcalis libertados pelos feldspatos irá depender do tipo de feldspato e da área específica dos cristais, sendo que quanto mais finos mais rápido irão reagir. A reação leva à produção de um gel branco composto por silicatos de K e Na, solúvel em água e expansivo, que contribui para o desenvolvimento das RAS (van Aardt & Visser, 1977). Uma das opções existentes para mitigar este problema é o uso de certos tipos de pozolanas, como alguns tufos vulcânicos, que reagem com a portlandite em condições de humidade e formam compostos com propriedades cimentíferas. Para além disso, as pozolanas são de um modo geral mais baratas que o

clínquer, tendo o seu uso também vantagem do ponto de vista económico (Turkmenoglu & Tankut, 2002).

Os minerais de alteração podem também contribuir para a reatividade do betão (Korkanç & Tugrul, 2005).

Em algumas situações a ocorrência de RAS poderá não ser problemática para a manutenção das propriedades do betão, como por exemplo:

- i. Quando o gel sílico-alcalino é removido do sistema, por transporte físico. Nestes casos o betão terá de apresentar uma porosidade significativa, para que o gel se possa movimentar na estrutura, podendo esta ser atingida devido à própria fracturação causada pela expansão do gel. O sistema encontra-se assim aberto, nunca sendo atingido o equilíbrio químico, formando gel até à exaustão de um dos reagentes (Broekmans, 1999).
- ii. Quando existe um nível de porosidade suficiente dos agregados que permita uma maior acomodação do gel produzido durante as RAS, diminuindo assim consideravelmente a expansão provocada e respetiva fracturação. No entanto, porosidade excessiva irá traduzir-se numa menor resistência física do betão, conduzindo, de igual forma, à degradação do betão (Fernandes, 2005)

### 3 - METODOLOGIAS

Para o objetivo deste projeto ser cumprido, foi necessário a utilização de várias metodologias analíticas, com grande destaque para aquelas que permitem caracterizar os agregados do ponto de vista mineralógico e da sua reatividade quando incorporados no betão. De acordo com as recomendações internacionais definidas pela RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux) para a avaliação da reatividade de um agregado, o primeiro passo a realizar é o exame petrográfico da rocha (AAR-0, Nixon & Sims, 2016), realizado através de microscopia ótica. Nos casos em que a análise petrográfica ao microscópio ótico não é suficiente, nomeadamente nas rochas de granularidade muito fina como as vulcânicas, é necessário recorrer a métodos complementares que podem ser químicos ou petrográficos.

Foram aplicadas técnicas auxiliares para a determinação da mineralogia das amostras, que embora não constem nas recomendações da RILEM, contribuem de grande modo para a identificação de componentes potencialmente reativos. As técnicas em causa utilizadas foram a difração de raios-X (DRX) e a análise dos constituintes da rocha à microsonda eletrónica (EPMA - *Electron-probe micro-analyzer*). De modo a identificar por DRX formas de sílica que pudessem existir em baixa percentagem nas rochas, foi utilizado o método de dissolução das amostras com ácido fosfórico (Talvitie, 1951).

#### 3.1 - Exame Petrográfico – RILEM AAR-1.1

De acordo com as recomendações nacionais (LNEC E 461, 2007) e internacionais definidas pela RILEM (Nixon & Sims, 2016), o estudo da suscetibilidade a RAS e RAC de agregados deverá iniciar-se através do estudo petrográfico, a fim de determinar a existências de fases minerais potencialmente reativas, tanto em amostra de mão como ao microscópio ótico. A recomendação RILEM AAR-1.1 descreve em detalhe o procedimento a ser seguido, que termina na classificação do agregado em uma de três categorias de reatividade aos álcalis: **Classe I** - Reatividade muito improvável; **Classe II** - Reatividade incerta; **Classe III** - Reatividade bastante provável. Os agregados das classes II e III podem ainda ser avaliados de acordo com a natureza dos seus componentes reativos (carbonatados ou siliciosos), sendo subclassificados como **S** (maioritariamente siliciosos), **C** (maioritariamente carbonatados) ou **SC** (combinação de componentes carbonatados e siliciosos).

A análise petrográfica dos agregados permite classificar a natureza e propriedades das rochas e dos seus minerais constituintes, assim como identificar componentes que sejam prejudiciais ao betão, ajudando assim a prever o desempenho de um determinado agregado quando incorporado numa estrutura. Além do mais, permite também verificar anisotropias na rocha, como por exemplo zonas de maior alteração, que se comportam de maneira diferente no betão relativamente à rocha fresca, podendo os minerais de alteração contribuir para uma maior instabilidade do agregado (Fernandes, 2005).

O exame petrográfico realizado neste estudo consiste na análise ao microscópio ótico, uma vez que as rochas vulcânicas estudadas possuem uma textura demasiado fina para que se consigam identificar os minerais constituintes por observação a olho nu. Foi feita uma descrição geral da composição mineralógica dos materiais, havendo especial destaque para as fases de sílica consideradas potencialmente reativas (Nixon & Sims, 2016) e outras fases que podem vir a causar danos nas estruturas de betão, como é o caso de esmectites e outros minerais expansivos. As fases de sílica em questão são as seguintes: calcedónia, opala, cristobalite, tridimite, vidro vulcânico (com conteúdo de  $\text{SiO}_2 > 65\%$ ) e quartzo (quando extremamente deformado ou quando se apresenta em formas

micro/criptocristalinas) (Nixon & Sims, 2016). Após a análise petrográfica, foram selecionadas fases minerais para serem analisadas com auxílio do microscópio eletrônico de varrimento (MEV), de modo a fazer uma análise quantitativa da sua composição química. Através deste método é possível identificar algumas fases minerais cujas propriedades óticas não as permitem distinguir de forma inequívoca, através da quantificação dos elementos químicos presentes, permitindo, por exemplo, quantificar a sílica existente nas fases de vidro vulcânico, sendo bastante importante na avaliação da reatividade destas rochas.

O modelo do microscópio ótico utilizado nesta dissertação foi o Olympus BX60, que permite efetuar quer microscopia de luz transmitida como refletida, com câmara fotográfica de modelo Olympus E-620 acoplada.

### **3.1.1 - Fabrico de lâminas delgadas polidas**

A preparação de lâminas polidas é um passo importante no estudo petrográfico, pois para que uma análise das amostras no microscópio ótico e eletrônico seja bem-sucedida, as lâminas deverão estar preparadas o melhor possível, com ausência de poros, fraturas ou qualquer outra imperfeição. O método de preparação pode diferir ligeiramente, dependendo da natureza do material utilizado (coerência, porosidade, entre outros). Considerando uma rocha coerente, como é o caso da maioria das amostras utilizadas neste estudo (rochas vulcânicas), o primeiro passo é o corte de uma porção da amostra, que é efetuado recorrendo a uma serra de cobre ou bronze, com diamante na extremidade. Esta porção de amostra é depois reduzida ao tamanho necessário para que se possa obter uma lâmina delgada polida. Se a amostra não for consistente, é necessário recorrer à sua impregnação com uma resina. O segundo passo é o desgaste da superfície da amostra, recorrendo a um disco abrasivo rotativo, de modo a que esta fique perfeitamente plana e que não haja formação de lascas. Depois de desgastada, esta superfície é colada a uma lâmina de vidro através de uma resina, sendo necessário depois recorrer ao desbaste da amostra, utilizando uma máquina de corte abrasivo, para obter uma espessura bastante fina. O passo final é o polimento, utilizando panos específicos com pasta diamantada, resultando no final numa seção da rocha com 0,03 mm de espessura, que permite a observação dos minerais no microscópio ótico de luz transmitida e refletida (Cameron, 1961).

## **3.2 - Microscopia Eletrónica de Varrimento**

O microscópio eletrônico de varrimento (MEV) é um instrumento que permite a recolha de imagens em amostras com extremo detalhe, de um modo não destrutivo, podendo os instrumentos mais modernos alcançar ampliações de 50 mil vezes. Os microscópios deste tipo obtêm a sua imagem ao emitir um feixe de eletrões para a superfície da amostra, que se encontra numa câmara de vácuo. Estes eletrões primários, ao penetrarem na superfície da amostra, causam a ejeção dos eletrões das orbitais de menor energia dos átomos (eletrões secundários), que são captados por um detetor, a partir do qual se consegue obter uma imagem de detalhe da morfologia da amostra. Os eletrões primários refletidos na amostra podem também ser usados para obter uma imagem de menor detalhe, mas que permite obter uma ideia relativa do peso atómico médio na amostra, aparecendo os constituintes mais pesados num tom mais claro e vice-versa. Quando se dá a ejeção dos eletrões secundários, os átomos ficam num estado de energia mais elevado. A posição do eletrão ejetado é então ocupada por um eletrão que se encontre numa orbital superior, que ao movimentar-se para esta posição emite energia sob a forma de radiação-X. A partir desta radiação libertada é possível realizar análises químicas na amostra. Para serem analisadas com MEV, as amostras necessitam de estar revestidas com um material condutor, podendo este ser ouro ou carbono, a fim de melhorar a qualidade da imagem obtida e prevenir danos nas amostras devido ao feixe de eletrões incidente (Reed, 1996).

### 3.2.1 - EDS

O espectrómetro EDS (*Energy dispersive X-ray spectrometer*) é um instrumento que se encontra acoplado ao MEV, e cuja função principal é efetuar análises químicas de um ponto de vista qualitativo. Este instrumento grava o espectro dos raios-X emitidos pelos elétrons que decaem para orbitais inferiores, resultando num gráfico com picos característicos dos diferentes elementos químicos. Através da comparação da área coberta pelos picos dos vários elementos, é possível verificar a abundância relativa de cada um deles. Apesar de ser um método relativamente simples, não é indicado quando há necessidade de efetuar análises com mais pormenor (Potts *et al.*, 1995).

### 3.2.2 - EPMA

Através da radiação-X emitida pelos átomos durante a observação ao MEV, é também possível realizar análises quantitativas, através de EPMA. Este instrumento consiste em 4-5 WDS (*Wavelength dispersive spectrometer*), que gravam os raios-X em comprimentos de onda específicos, com elevada precisão. Os vários WDS podem ser ajustados para certos comprimentos de onda, permitindo a análise de vários elementos químicos de uma só vez. A análise quantitativa é possível devido à calibração do aparelho com padrões conhecidos dos vários elementos, baseando-se as análises efetuadas numa comparação com estes padrões. Os dados obtidos podem também ser usados para identificar fases minerais, através da conversão das quantidades dos elementos para uma fórmula química mineral (Potts *et al.*, 1995).

Neste estudo, foi utilizado o MEV com EPMA pertencente ao Departamento de Geologia da FCUL, de modelo JEOL JXA 8200, com o EDS de modelo Oxford INCA X-act, para efetuar análises qualitativas e quantitativas de elementos químicos presentes em grãos minerais selecionados nas lâminas delgadas polidas das amostras. O feixe de elétrons utilizado possui uma corrente de 1 nA, uma voltagem de aceleração de 15 kV, e um diâmetro de 5µm. Os tempos de leitura foram de 20 segundos durante o pico analítico e de 5 segundos no fundo. Os padrões utilizados nas análises encontram-se discriminados nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4. As restantes fases analisadas cujos padrões não são apresentados, foram analisados recorrendo ao mesmo padrão utilizado para as micas. Não foi possível, no entanto, analisar todas as amostras, devido a algumas das lâminas serem delgadas e não polidas, pois provém de estudos anteriores e não foram produzidas propositadamente para este trabalho.

**Tabela 3.1** - Padrões utilizados na análise quantitativa de micas (EPMA).

Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões	Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões
Ca	Ka	PETJ	Diópsido	Cr	Ka	PETJ	Óxido de Crómio
F	Ka	TAP	Fluorite	Mg	Ka	TAP	Clorite
Si	Ka	PETJ	Olivina	Cs	La	PETJ	Polucite
Rb	La	PETH	Clorite	Ba	La	LIFH	Barite
Ti	Ka	PETJ	Rútilo	Mn	Ka	PETJ	Bustamite
Na	Ka	TAP	Jadeíte	Al	Ka	TAP	Almandina
Cl	Ka	PETJ	Tugtupite	Ni	Ka	LIF	Silicieto de Níquel
K	Ka	PETH	Sanidina	Fe	Ka	LIFH	Kaersutite

**Tabela 3.2 – Padrões utilizados na análise quantitativa de plagioclases (EPMA).**

Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões	Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões
Ca	Ka	PETJ	Diópsido	Ti	Ka	PETJ	Rútilo
Na	Ka	TAP	Tugtupite	K	Ka	PETH	Sanidina
Sr	La	PETJ	Celestite	Mn	Ka	PETJ	Bustamite
Si	Ka	PETH	Sanidina	Al	Ka	TAP	Piropo
Ba	La	PETJ	Benitoite	Fe	Ka	LIFH	Almandina
Mg	Ka	TAP	Olivina				

**Tabela 3.3 - Padrões utilizados na análise quantitativa de piroxenas (EPMA).**

Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões	Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões
Ti	Ka	PETJ	Benitoite	Fe	Ka	LIFH	Almandina
F	Ka	TAP	Fluorite	Mg	Ka	TAP	Diópsido
Cl	Ka	PETJ	Tugtupite	Zn	Ka	LIF	Esfalerite
Si	Ka	PETH	Diópsido	K	Ka	PETH	Sanidina
Mn	Ka	PETJ	Bustamite	Al	Ka	TAP	Plagioclase
Na	Ka	TAP	Jadeíte	Ca	Ka	PETH	Diópsido
Cr	Ka	PETJ	Óxido de Crómio				

**Tabela 3.4 – Padrões utilizados na análise quantitativa de epídoto (EPMA).**

Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões	Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores	Padrões
Nd	La	LIF	REE 6	Ta	La	LIF	LiTaO3
F	Ka	TAP	Fluorite	Al	Ka	TAP	Espodumena
Nb	La	PETJ	LiNbO3	La	La	PETJ	Monazite
Zr	La	PETH	Zircônia	V	Ka	LIFH	V
Pr	Lb	LIF	REE 3	Zn	Ka	LIF	Esfalerite
Na	Ka	TAP	Jadeíte	Si	Ka	TAP	Bustamite
Ca	Ka	PETJ	Bustamite	Ce	La	PETJ	Monazite
Th	Ma	PETH	Monazite	Cr	Ka	LIFH	Crocoíte
Sm	La	LIF	REE 2	Y	La	TAP	Granada de Al e Y
Mg	Ka	TAP	Diópsido	Mn	Ka	PETJ	Bustamite
Ti	Ka	PETJ	Rútilo	Fe	Ka	LIFH	Hematite
Ba	La	LIFH	Benitoite				

Também foi utilizado o MEV que se encontra no Departamento de Materiais do LNEC, modelo JEOL JSM-6400, com um feixe de eletrões com voltagem de aceleração de 15 kV, para efetuar as análises qualitativas aos produtos obtidos pelas reações ocorridas nos prismas betão submetidos ao Gel Pat Test (GPT) (ver ponto 3.5), através do detetor EDS Oxford INCA X-Sight. As lâminas polidas analisadas com auxílio do MEV da FCUL foram revestidas com carbono (grafite), enquanto as amostras preparadas com os produtos do GPT foram revestidas a ouro.

### 3.3 - Difração de Raios-X

A análise com DRX é uma técnica bastante usada para identificar minerais e outros materiais cristalinos, permitindo ter uma ideia aproximada da proporção em que os minerais se apresentam. Este método baseia-se na emissão de raios-X sobre os materiais analisados, a partir de vários ângulos, que refletem na estrutura cristalina e são posteriormente captados por um detetor. Os materiais cristalinos são ordenados ao nível atômico, estando a estrutura caracterizada por planos paralelos espaçados igualmente entre si, mantendo uma certa ordem e periodicidade, enquanto os materiais amorfos podem ter uma ordem a nível local, mas nunca terão uma periodicidade longa, detetável com DRX. Isto deve-se ao facto de que para um certo comprimento de onda, a estrutura cristalina vai refletir os raios-X apenas para determinados ângulos, sendo que nos outros os raios-X refletidos interferem entre si e não chegam ao detetor. Um material amorfo irá resultar na interferência dos raios-X em qualquer ângulo, não havendo a possibilidade de obter um padrão de reflexão que possibilite a identificação destes materiais. Cada padrão de ângulos de reflexão e suas intensidades será único para cada mineral, devido à sua estrutura única, sendo assim possível identificar os minerais que se encontram numa amostra e, a partir das intensidades dos raios-X refletidos, determinar a sua proporção relativa (Bragg, 1912).

Para analisar as amostras através deste método, é necessário a sua pulverização, que foi realizada através da moagem dos agregados recorrendo ao uso de um isogranulador, seguindo-se da pulverização em moinho planetário. A amostra pulverizada foi depois analisada no difractómetro pertencente ao Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos do IST, de modelo Panalytical X'PERT PRO, que utiliza um ânodo de cobre e está equipado com um detetor X'Celerator. A análise foi realizada entre os 5° e os 70° de ângulo  $2\theta$ , com espaçamentos de 0,033° e um tempo de análise de 1 segundo por cada espaçamento. Foi utilizado um valor de intensidade no gerador de 35 mA e uma tensão elétrica de 40 kV. A identificação dos minerais através do difractograma foi realizada através do “software” High Score Plus, que recorreu à base de dados PDF-2.

Há que referir também que o difractómetro não possui monocromador à entrada do detetor, o que tem como consequência o aumento do “background” dos difractogramas de amostras com alto teor de ferro, pois quando exposto à radiação proveniente do ânodo de cobre, este elemento liberta radiação fluorescente que será também detetada, o que não ocorre se o monocromador estiver presente (Piatak & Green, 2016). Este aspeto é a razão pela qual os difractogramas de amostras com ferro terão os seus picos menores reduzidos, não levantando no entanto problemas na identificação das fases presentes, apenas na sua quantificação (que não foi efetuada).

### 3.4 - Digestão com ácido fosfórico

O método da digestão das amostras de rocha pulverizadas em ácido fosfórico permite individualizar o quartzo e outras fases de sílica das rochas, através da dissolução dos silicatos, óxidos, sulfuretos e carbonatos. A utilização deste ensaio químico prende-se com o facto de a sílica ser resistente à ação do ácido, o que resulta portanto na dissolução dos minerais constituintes das amostras, com exceção das fases de sílica, formando um resíduo com estas fases (se existentes) que posteriormente podem ser identificadas através de análise com DRX. Através deste método, é possível identificar fases de sílica que dificilmente são identificáveis por microscopia ótica ou DRX de rocha total, devido à sua existência em quantidades e granularidades reduzidas, como é o caso das rochas vulcânicas (JCAS I-31, 1996).

Utilizando um crivo de 75µm, peneira-se a amostra previamente pulverizada, pesa-se cerca de 0,3g da fração de tamanho inferior e coloca-se num frasco de Erlenmeyer, coberto com um funil com a haste dobrada, onde é dissolvida em 25ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), à temperatura de 250°C, durante 12 minutos. O funil dobrado não permite que o ácido evapore, provocando a sua condensação para dentro do frasco, evitando assim perdas por evaporação. Após o ácido entrar em ebulição, aguardam-se 3 minutos, agitando-se de seguida o recipiente por 3 segundos, procedimento que se repete a cada minuto, para evitar o sobreaquecimento do ácido. Passados 12 minutos, remove-se o frasco da placa de aquecimento e agita-se durante um minuto a fim de dissolver o ácido gelatinoso que ficou nas paredes do recipiente, assim como arrastar partículas que possam ter ficado retidas junto com o ácido. Remove-se o funil e a solução fica em repouso até à temperatura ambiente, adicionando-se de seguida 125 ml de água quente, sob agitação contínua. Adiciona-se depois 10 ml de ácido fluorobórico ( $HBF_4$ ) e 10 ml de polpa de papel de filtro (1g de papel de filtro moído misturado em 100 ml de água), seguidos de 25 ml de água, agitando-se o frasco para misturar os componentes entre cada processo. A solução fica então a repousar durante 1h, procedendo-se depois à filtração usando um funil com papel de filtro. Lava-se então o papel de filtro com ácido clorídrico (HCl) quente 1:10, a fim de dissolver possíveis carbonatos na amostra, seguido de 10 lavagens com água quente. Após este processo, o papel de filtro é colocado num cadinho de platina, e é levado a uma mufla elétrica durante 30 min, a 1000 °C ± 50 °C. O peso do resíduo é determinado pela diferença entre o peso do cadinho com o resíduo, após sair da mufla e arrefecido em exsiccador, e o peso do cadinho vazio. A percentagem de amostra que não se dissolveu durante o ataque ácido corresponderá ao peso das fases de sílica existentes na amostra, procedendo-se depois à análise por DRX para determinar a composição mineralógica do resíduo (Talvitie, 1951).

Tal como já foi referido, este ensaio químico resulta na dissolução de óxidos, silicatos e carbonatos presentes na amostra, sendo necessário especial cuidado com sulfuretos e certos silicatos que podem resistir ao ácido fosfórico, produzindo um resíduo que não será totalmente sílica (Talvitie, 1951). Foram realizados dois ensaios por cada amostra, a fim de se obter resultados mais fiáveis quanto aos minerais presentes no resíduo, assim como quanto à porção de amostra que foi dissolvida no ensaio.

### **3.5 - Gel Pat Test (GPT)**

O GPT é um método bastante fácil de realizar e que consiste na imersão de prismas de betão, cortados e polidos na superfície de corte, numa solução alcalina aquecida, ficando nestas condições durante um período de tempo que irá depender da temperatura aplicada. O objetivo é provocar uma aceleração das RAA que podem ocorrer nas estruturas de betão, através do aumento da temperatura e da maior disponibilidade de reagente (álcalis), de modo a obter produtos de reação num intervalo de tempo relativamente curto. Através deste método, é possível determinar a reatividade de um agregado que se suspeite que contenha formas de sílica de rápida reação aos álcalis, tal como a opala, e que possam não ser identificadas na análise petrográfica, devido por exemplo a uma textura fina da rocha, como acontece nas rochas vulcânicas. Se o agregado apresentar na sua composição apenas formas de sílica de reação lenta, é improvável que os prismas de betão mostrem sinais de reatividade e que seja produzido gel sílico-alcalino durante o período em que decorre o ensaio (BS 7943, 1999).

No presente trabalho, as amostras de betão (previamente cortadas e polidas) foram colocadas numa solução alcalina de hidróxido de potássio com uma concentração de 1 mol/L, e mantida aquecida a 38°C, durante 3 meses (Fournier & Bérubé, 1993). Se o ensaio fosse realizado a uma maior temperatura, o tempo necessário para observar os produtos de reação poderia ser bastante inferior, como ocorreu nos ensaios realizados por Lanza e Alejos (2012), em que o ensaio decorreu a uma temperatura de 80 °C, existindo gel na superfície dos prismas de betão ao fim de 3 dias. No entanto,



apesar de nestas condições o GPT ter demonstrado melhores resultados, esta temperatura de ensaio é bastante superior à temperatura ambiente a que as estruturas estão sujeitas, mesmo em climas tropicais, sendo portanto condições drásticas e pouco realistas. Quanto mais elevada for a temperatura, maior será a possibilidade de certas fases minerais reagirem, que se manteriam estáveis à temperatura ambiente, podendo assim ser produzida uma maior quantidade de gel do que a que seria suposto, o que leva à obtenção de resultados menos fidedignos (Villeneuve, 2011). Os produtos formados são no final analisados ao MEV para confirmação de que se trata de gel resultante de RAS, assim como para averiguar a sua composição química.



## 4 - MATERIAIS ESTUDADOS

Para este estudo foram selecionadas 12 amostras de materiais vulcânicos utilizados como agregados para fabrico de betão, provenientes de diversas localizações, assim como 5 amostras de betão. A escolha das amostras teve em conta a reatividade já reportada na maioria delas, tendo sido selecionados agregados com diferentes níveis de reatividade, de modo a ser possível estabelecer uma relação entre a presença dos minerais de sílica nas rochas e a reatividade das mesmas quando utilizadas como agregados no betão. Embora o objetivo seja o estudo de rochas vulcânicas máficas, foi acrescentado um riólito para controlo do método de dissolução com ácido fosfórico, dado que nesta rocha as formas de sílica potencialmente reativas são observáveis ao microscópio ótico. A localização específica das amostras é de carácter confidencial, pelo que neste trabalho apenas se inclui informação genérica sobre a sua origem geográfica (Tabela 4.1).

**Tabela 4.1** - Correspondência entre a referência de cada amostra, a localização geográfica e a respetiva litologia.

Referência	Local	Litologia
MFU	Madeira, Portugal	Basalto
MMA		
VFX	Vila Franca de Xira, Portugal	Basalto
TF-AZ	Açores, Portugal	Tufo
T15	Turquia	Andesito
HW4	Havai	Basalto
HW5		
HW6		
ISL-RA	Islândia	Areia Basáltica
ISL-HV		Toleito Olivínico
ISL-TOL		
RLM	Moçambique	Riólito

### 4.1 - Proveniência das amostras

1 – Madeira (Portugal): O Arquipélago da Madeira localiza-se no sector oriental da zona Norte do Oceano Atlântico, a cerca de 850 km a Sudoeste de Portugal Continental. As ilhas que fazem parte deste arquipélago são a Ilha da Madeira, a Ilha de Porto Santo, as Ilhas Desertas e as Ilhas Selvagens. A Ilha da Madeira corresponde à parte emersa de um edifício vulcânico oceânico, cuja origem se deve a um “hotspot” associado à geração de uma pluma mantélica, com idade mio-holocénica (Brum da Silveira *et al.*, 2010). A maior parte do vulcanismo da ilha é de natureza efusiva, havendo bastantes escoadas lávicas que deram origem a basaltos, ocorrendo estes, por vezes, intercalados com níveis piroclásticos ou de natureza sedimentar. Foram selecionadas duas amostras de agregados de diferentes pedreiras da Ilha da Madeira, ambas de natureza basáltica, mas nenhuma delas considerada reativa, com base em ensaios de expansão em laboratório (Ramos, 2013).

2 – Vila Franca de Xira (Lisboa, Portugal): O município de Vila Franca de Xira localiza-se em Portugal Continental, no distrito de Lisboa, situando-se a aproximadamente 15 quilómetros desta mesma cidade. Nesta área as rochas sedimentares são predominantes, havendo uma unidade de conglomerados e arenitos de idade eocénica, depósitos sedimentares miocénicos e calcários jurássicos e cretácicos, existindo apenas uma unidade de rochas vulcano-sedimentares (Zbyszewski, 1964). Esta

unidade corresponde ao Complexo Vulcânico de Lisboa, que consiste em derrames lávicos basálticos, intercalados com níveis piroclásticos (Zbyszewski, 1964), sendo destes basaltos extraída uma das rochas em estudo, que se pretende utilizar futuramente no fabrico de agregados. Estudos anteriores já permitiram classificar esta rocha como não reativa, quando incorporada sob a forma de agregados em betão (Ramos, 2013).

3 – Açores (Portugal): O Arquipélago dos Açores, composto por 9 ilhas, situa-se praticamente no centro do Oceano Atlântico Norte, a 1600 km Oeste de Portugal Continental. O vulcanismo decorrente nesta área deve-se à complexidade do tectonismo existente, pois o arquipélago inclui a Crista Médio-Atlântica, que marca a fronteira entre a placa Norte Americana e as placas Euroasiática e Africana, e a Zona de Fratura Açores-Gibraltar, que corresponde à fronteira entre as placas Africana e Euroasiática. As ilhas Flores e Corvo encontram-se a Oeste da Crista Médio-Atlântica, enquanto as restantes se situam a Este. É também a zona de contacto entre as placas Africana e Euroasiática. O vulcanismo do arquipélago, devido ao ambiente tectónico em que se insere, é predominantemente básico e efusivo, havendo no entanto episódios de natureza mais ácida e explosivos (França *et al.*, 2005). Dos Açores, foi seleccionada uma amostra de tufo vulcânico pomítico utilizado como pozolana, proveniente da ilha de S. Miguel e 4 prismas de betão, sendo 2 da ilha Terceira, de edifícios habitacionais, e os outros dois dos aeroportos de S. Miguel e de Santa Maria. O tufo vulcânico tem sido usado como material pozolânico, estando ainda em curso os ensaios que permitem a sua classificação quanto à reatividade potencial (Fournier, 2017).

4 – Turquia: Deste país euro-asiático foi seleccionada uma amostra para estudo, mais concretamente da montanha Bozdıvılt, situada na Anatólia ocidental, na região leste da Turquia. Nesta zona existem bastantes rochas vulcânicas, havendo uma unidade designada por Andesitos Basálticos de Bozdıvılt, de onde é extraída rocha com a finalidade de ser utilizada como agregados para betão (Çopuroglu *et al.*, 2009). No entanto, esta atividade foi suspensa devido a se ter observado que esta rocha se comporta como reativa no betão.

5 – Havai (EUA): Localizado no Oceano Pacífico, aproximadamente a 3700 km dos EUA, este arquipélago tem a sua génese relacionada com um “hotspot”, que ainda hoje alimenta os vulcões ativos destas ilhas, sendo a ilha do Havai a mais recente, devido à movimentação do “hotspot” para SE, apresentando os vulcões mais a NW, consequentemente, maior meteorização. O vulcanismo aqui caracteriza-se como efusivo, expelindo escoadas lávicas de natureza basáltica, que vão contribuindo para o crescimento do arquipélago (Macdonald *et al.*, 1983). É dos basaltos produzidos pelas escoadas que são originárias as 3 amostras de agregados estudadas desta região, sendo elas bastante semelhantes entre si, variando praticamente apenas nas proporções dos minerais constituintes. Estas rochas estão atualmente a ser ensaiadas em laboratório para avaliação da sua potencial reatividade, não existindo ainda resultados publicados. Os ensaios de expansão mostram, no entanto, que a amostra HW4 poderá ser muito reativa, e a amostra HW6 poderá também apresentar alguma reatividade aos álcalis (Fournier, 2017).

6 – Islândia: Esta ilha tem a sua génese diretamente relacionada com a Crista Médio-Atlântica, sendo essencialmente composta por basaltos. De idade miocénica (Katayama *et al.*, 1996), localiza-se no Atlântico Norte, entre a Gronelândia e a Escandinávia. Esta ilha é bastante recente e formou-se por acumulação de material vulcânico expelido devido à grande atividade vulcânica existente no local, que está relacionada com um fluxo astenosférico que ocorre devido à existência do rifte, combinado com a pluma mantélica islandesa (Thordarson, 2012). O processo de “rifting” e o elevado vulcanismo contribuem para o crescimento da ilha e para a formação de uma crosta oceânica mais espessa (Thordarson, 2012). Nas amostras escolhidas para este estudo encontram-se 3 que provêm desta ilha,

todas diferentes entre si, tendo duas delas já sido utilizadas no fabrico de betão. Uma delas consiste num toleíto olivínico, com pouca alteração, sendo esta amostra potencialmente reativa no betão (Katayama *et al.*, 1996). As outras duas amostras são areias, uma de natureza basáltica, que já é utilizada como agregado e não demonstra reatividade (ISL-RA), e outra proveniente de dragagem marinha num fiorde (ISL-HV), cuja utilização como agregado foi abandonada devido a estar na origem de danos nas estruturas (Katayama *et al.*, 1996).

**7 – Moçambique:** Este país localiza-se na África Meridional, onde também está situada a província ígnea de Karroo, de idade mesozoica, que é constituída principalmente por rochas máficas, havendo uma pequena percentagem (cerca de 5%) de rochas félsicas (Miller & Harris, 2007). Em Moçambique, na zona de fronteira com o Zimbabué, afloram lavas riolíticas que pertencem a esta província ígnea, conhecidas como Riólitos do Libombo, uma faixa com direção Norte-Sul que se estende por 600 km, marcando a transição da crosta continental (a Oeste) para uma crosta continental adelgada (a Este), relacionada com um fenómeno de “rifting” aquando da separação do Gondwana (Miller & Harris, 2007). A reatividade desta formação é desconhecida devido à ausência de estudos e à não utilização em estruturas, embora os riólitos sejam rochas normalmente reativas, devido ao elevado conteúdo em sílica e conterem muitas vezes fases de sílica potencialmente reativas (Nixon & Sims, 2016). A amostra deste local foi selecionada para o presente estudo pelas razões já referidas.



**Figura 4.1** - Localização das pedreiras de onde foram recolhidas as amostras a serem utilizadas no estudo, sendo que os números no mapa correspondem à numeração e ordem com que cada local é descrito.



## 5 - RESULTADOS

### 5.1 - Caracterização das amostras

#### 5.1.1 - Amostra MFU

##### Síntese petrográfica:

A rocha é classificada como um basalto de textura porfirítica, em que a matriz é majoritariamente constituída por cristais de plagioclase, havendo no entanto alguns minerais opacos, que são na sua maioria magnetite, assim como piroxenas anédricas (Fig. 5.1A e 5.1B). As olivinas ocorrem sob a forma de fenocristais e encontram-se alteradas nos bordos para idingsite (Fig. 5.1C e 5.1D), uma mistura de esmectite, clorite e óxidos/hidróxidos de ferro (Deer *et al.*, 2010). Para além da idingsite também se encontra serpentina como produto de alteração das olivinas (Fig. 5.1C e 5.1D). Há zonas da rocha que se revelam totalmente diferentes, existindo uma matriz que é constituída por vidro vulcânico e plagioclase, havendo fenocristais de piroxenas, olivinas e plagioclases, que se encontram bastante corroídos e a alterar para minerais de argilas (Fig 5.1E e 5.1F). Quanto ao vidro vulcânico, observa-se uma variação na sua composição, existindo uma fase mais escura e outra mais clara, diferindo também bastante o grau de alteração deste.

Nesta rocha não foi identificada nenhuma forma de sílica livre, no entanto a rocha contém vidro vulcânico, cuja composição deve ser determinada por análises com EPMA. Existem ainda minerais de argila do grupo da esmectite e indingsite, que são expansivos.

##### Análises com EPMA:

Nesta amostra foram feitas análises composicionais quantitativas ao vidro vulcânico e às olivinas presentes. Foi possível verificar que há efetivamente variações na composição do vidro vulcânico, entre as diferentes tonalidades desta fase existentes (Tabela 5.1). Contudo, o conteúdo em SiO<sub>2</sub> do vidro deverá ser inferior a 50 %. No entanto, devido ao deficiente polimento da lâmina delgada, à microporosidade e à possível existência de água, as leituras obtidas são apenas indicativas. A composição das olivinas analisadas encontra-se na Tabela 5.2. Estas têm uma composição predominantemente forsterítica (Fo).

**Tabela 5.1** – Análise quantitativa da composição química do vidro vulcânico presente na amostra MFU, em % (p/p).

	A	B	C	D
CaO	11,54	11,56	11,15	21,82
F	1,20	1,23	0,55	0,00
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>47,08</b>	<b>47,36</b>	<b>47,49</b>	<b>44,13</b>
Rb <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	3,55	3,80	3,79	3,60
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,07	0,13	0,34
Cl	0,05	0,09	0,09	0,00
K <sub>2</sub> O	0,15	0,20	0,14	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,10	0,07	0,59
MgO	5,32	5,32	5,33	11,55
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,08	0,10	0,16	0,10
MnO	0,24	0,20	0,27	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,25	17,73	14,48	8,92
NiO	0,03	0,05	0,01	0,00
FeO	13,66	10,88	13,54	7,39
Total	97,34	98,70	97,19	98,43

**Tabela 5.2** – Análise quantitativa da composição química de olivinas presentes na amostra MFU, em % (p/p).

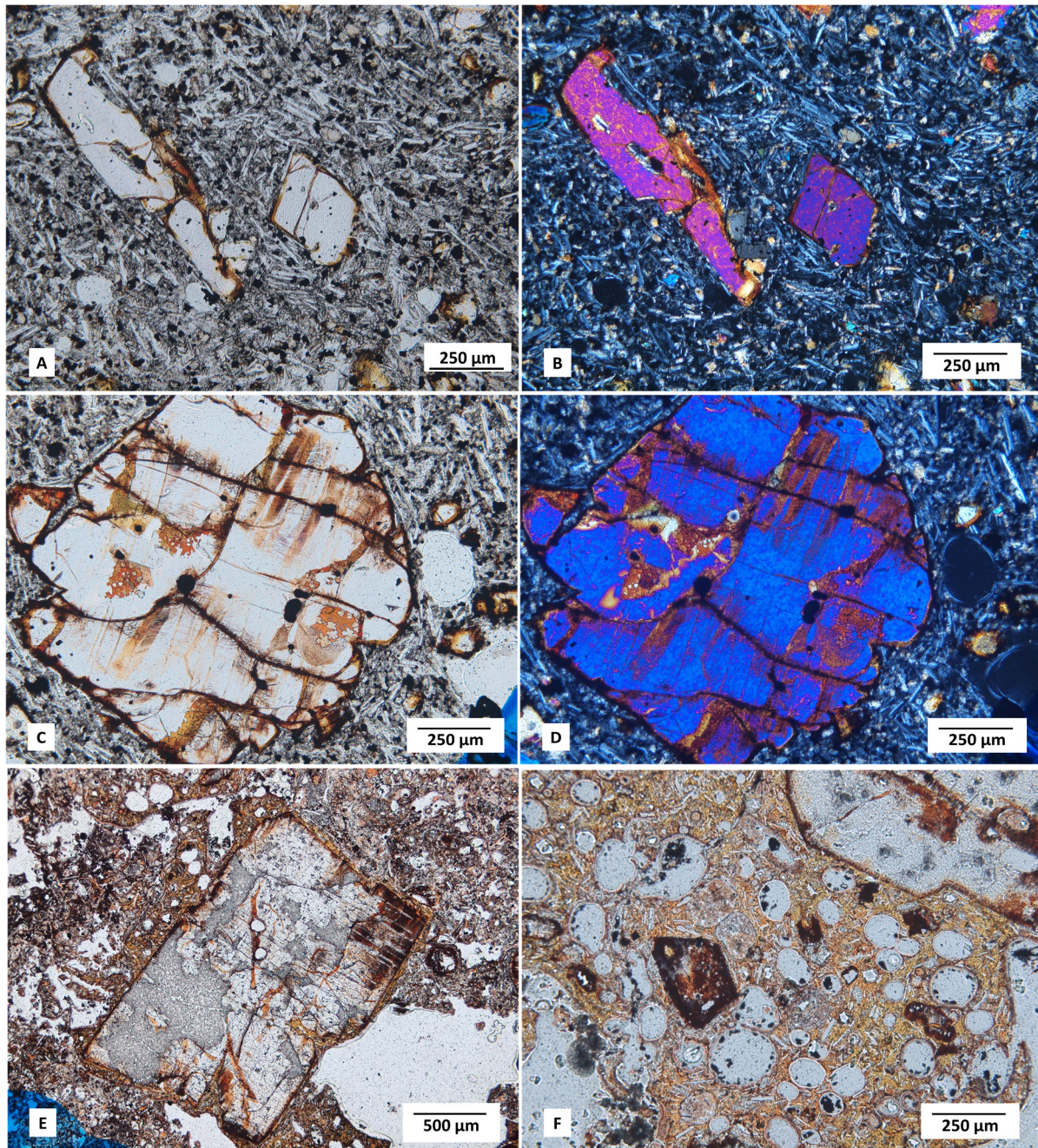
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
NiO	0,22	0,21	0,29
F	0,00	0,01	0,02
CaO	0,22	0,26	0,22
SiO <sub>2</sub>	40,54	41,84	40,98
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,08	0,11
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,03	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,00	0,02
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,00	0,01
MnO	0,16	0,19	0,18
MgO	44,91	43,60	46,03
ZnO	0,03	0,12	0,02
FeO	13,46	12,90	11,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0,05
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,02
Total	99,72	99,28	99,62
Fo (%)	85,61	85,76	87,55

#### Difração de raios-X:

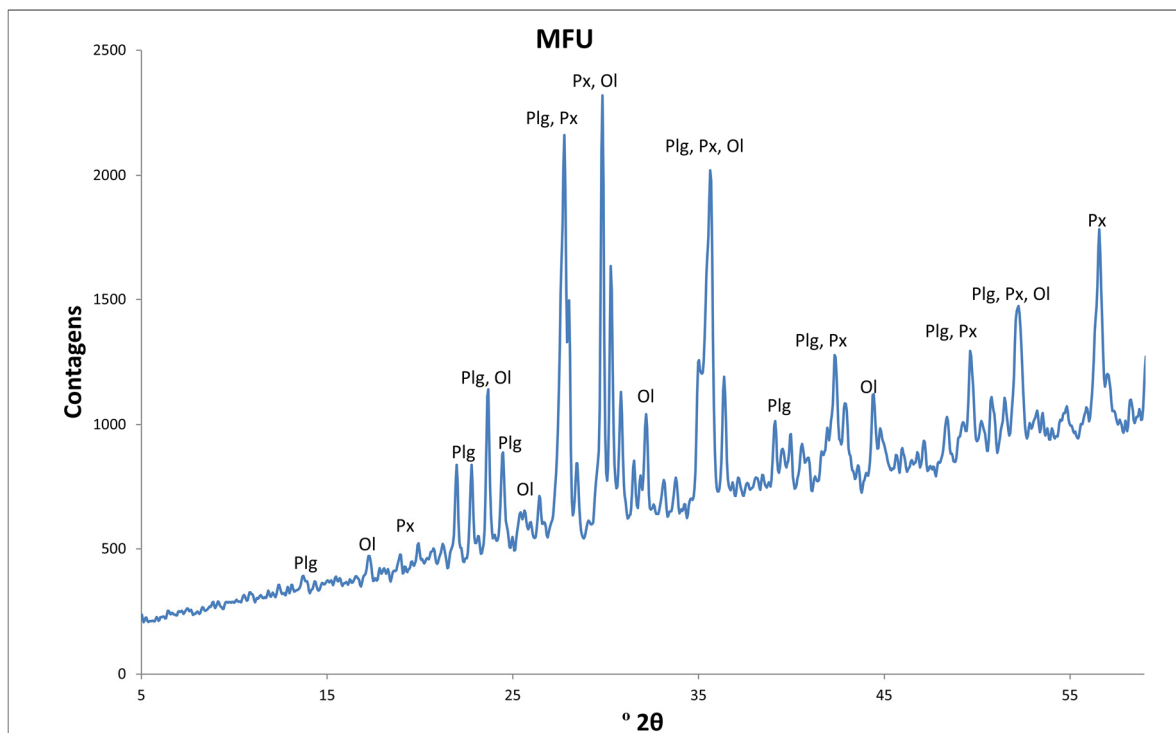
A análise através de DRX da rocha total permitiu confirmar os minerais mais abundantes que foram observados na análise petrográfica, tendo sido identificado plagioclase, piroxena e olivina (Figura 5.2). Apesar de não ter sido identificado qualquer pico pertencente à magnetite, a existência deste mineral pode ser observada através do declive que se observa no difractograma, que mostra um aumento da intensidade do “background”, e que se deve à abundância de ferro (pode-se aferir que é magnetite, devido a já ter sido identificada através da análise petrográfica). Isto ocorre porque o ferro possui uma fluorescência bastante forte quando exposto à radiação do cobre, material que constitui o ânodo do equipamento utilizado (Piatak & Green, 2016), e também porque o difractor não possui monocromador à entrada do detetor, tal como já foi referido no ponto 3.3. Esta sobrelevação do fundo devido à presença de magnetite acontece na maioria das amostras estudadas, pelo que este aspeto será apenas referido nesta primeira amostra.

Quando se procedeu à análise do resíduo resultante após a digestão da amostra com ácido fosfórico, verificou-se que todos os minerais previamente observados na petrografia e identificados no difractograma da rocha total desapareceram, tendo ocorrido dissolução total dos óxidos e silicatos presentes (Figura 5.3). Neste resíduo foi possível identificar quartzo no difractograma, numa quantidade residual, o qual não foi identificado na petrografia. O resíduo é no entanto constituído maioritariamente por ortofosfato de boro (BPO<sub>4</sub>), que se formou devido à utilização de ácido fosfórico e ácido fluobórico no processo de dissolução, formando um produto cristalino quando aquecido na mufla. Este composto aparece na maioria das amostras em grande quantidade, pelo que não será referido nas restantes amostras. Foi ainda detetado outro composto que se formou de forma semelhante, mas em muito pequena quantidade, o tetrafluoroborato de sódio (NaBF<sub>4</sub>).

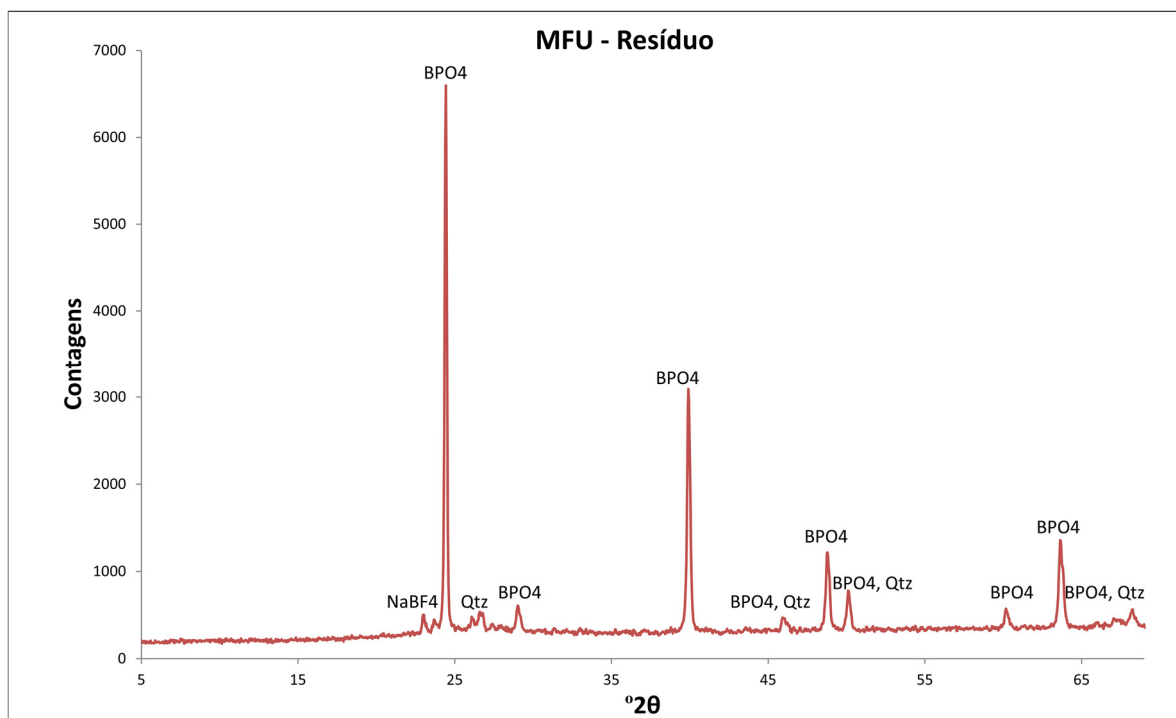




**Figura 5.1** – Fotografias da amostra MFU ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: aspeto geral da amostra, observando-se fenocristais de olivina inseridos numa matriz composta por plagioclases e magnetite. Fotos C e D: fenocristal de olivina, em que é possível observar bem a alteração do cristal para idingsite (maioritariamente) e serpentina. Foto E: fenocristal de piroxena bastante alterado, inserido numa matriz composta essencialmente por vidro e plagioclases. Foto F: matriz composta maioritariamente por vidro vulcânico, de cor amarelada, no qual se encontram alguns cristais num avançado estado de alteração.



**Figura 5.2** – Difratograma da amostra MFU. Plg – plagioclase; Ol – olivina; Px – piroxena.



**Figura 5.3** - Difratograma do resíduo da amostra MFU, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; BPO<sub>4</sub> – ortofosfato de boro; NaBF<sub>4</sub> – tetrafluoroborato de sódio.



### 5.1.2 - Amostra MMA

#### Síntese petrográfica:

Esta amostra consiste num basalto de textura porfírica, cuja mineralogia é constituída principalmente por cristais de plagioclase e piroxena, existindo também bastante magnetite (Fig. 5.4A e 5.4B). Foi possível também identificar olivina, se bem que acessória (Fig. 5.4C). Os fenocristais existentes são muito poucos, e correspondem a piroxena, plagioclase e olivina. A rocha encontra-se algo alterada, sendo possível observar em toda a área das lâminas delgadas cristais com coloração castanha amarelada, que correspondem a minerais de argila provenientes da alteração das piroxenas, plagioclases e olivinas. O grau de alteração nesta amostra é maior do que na amostra MFU. Apesar de se encontrarem em pequena quantidade, também foi possível identificar anfíbolos na amostra, que correspondem a hornblenda (Fig. 5.4D).

À semelhança da amostra anterior, não foram identificadas quaisquer formas de sílica por microscopia ótica, existindo no entanto minerais de características expansivas, em particular do grupo da esmectite.

#### Análises com EPMA/EDS:

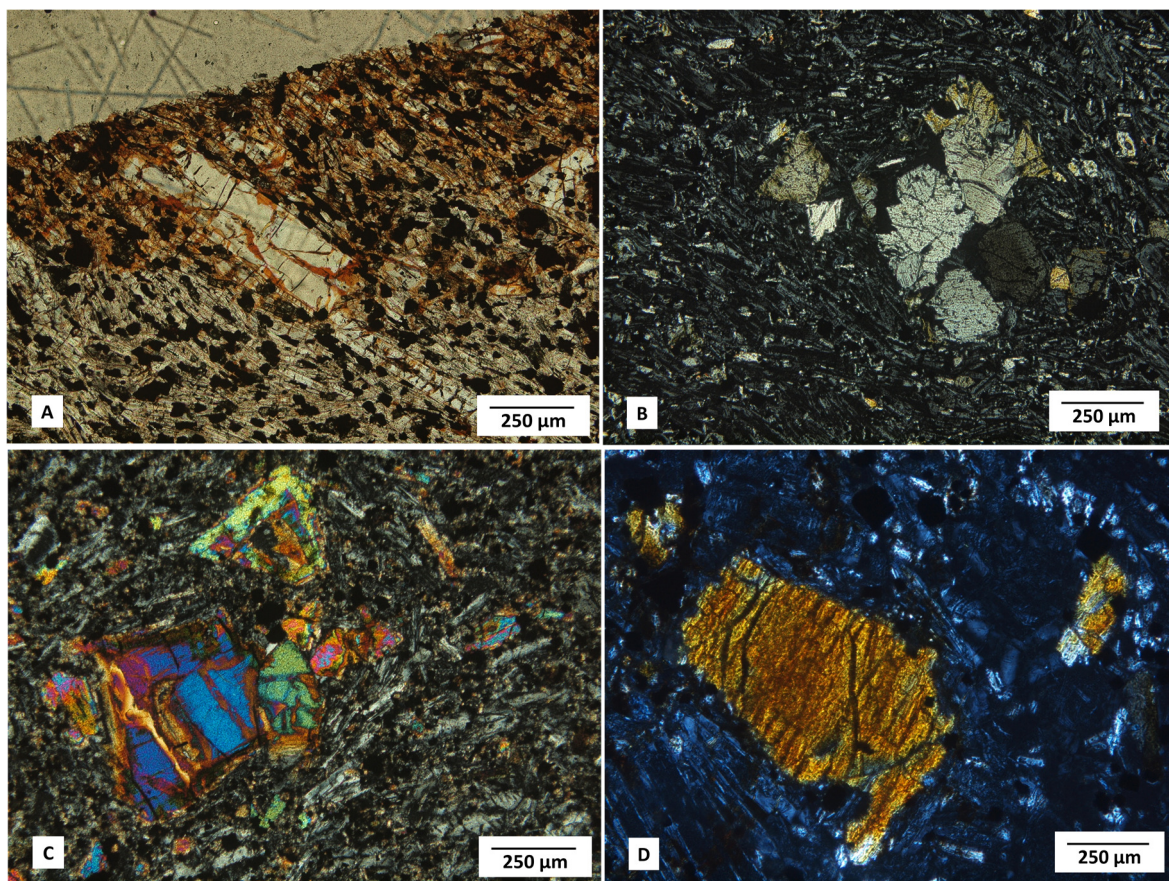
A análise quantitativa dos cristais de piroxena observados em microscopia ótica é compatível com o diópsido (Tabela 5.3). Analisou-se também qualitativamente um cristal de olivina, cujo espectro EDS é apresentado na Figura 5.5.

**Tabela 5.3** - Análise quantitativa da composição química de piroxenas, presentes na amostra MMA, em % (p/p)

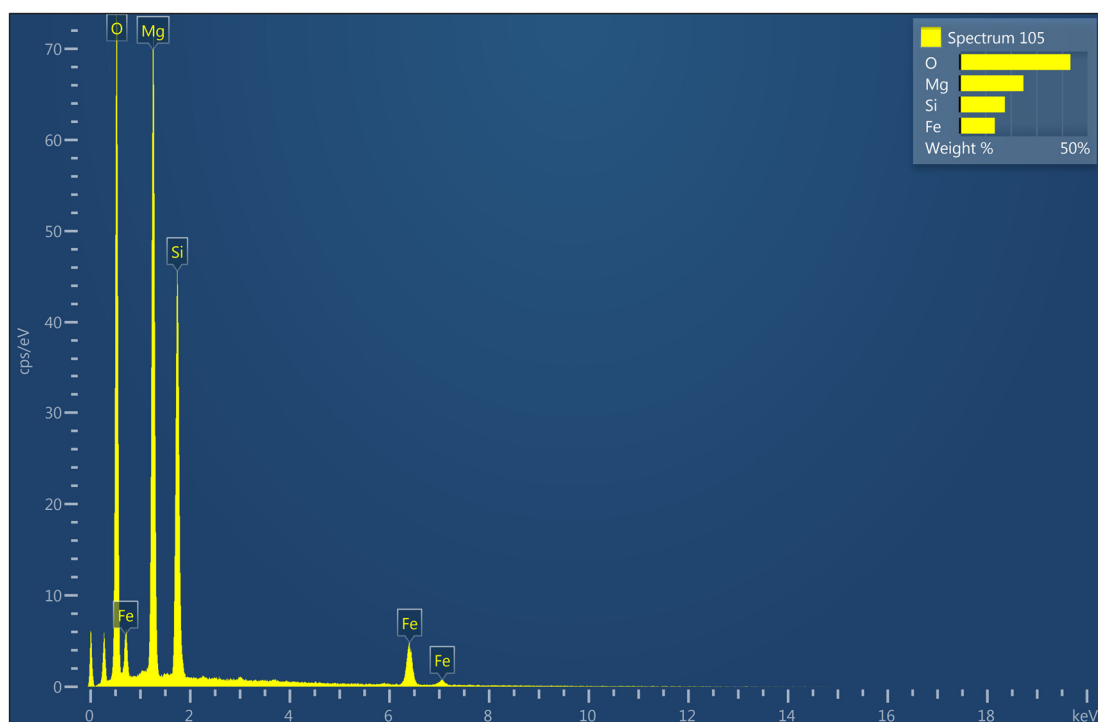
	A	B	C	D	E
NiO	0,02	0,07	0,00	0,00	0,07
F	0,04	0,00	0,02	0,13	0,00
CaO	22,01	22,02	21,81	22,00	21,88
SiO <sub>2</sub>	47,96	48,51	47,03	50,38	46,91
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,42	0,57	0,56	0,21
Na <sub>2</sub> O	0,47	0,48	0,47	0,47	0,51
TiO <sub>2</sub>	2,08	1,60	2,17	1,18	2,20
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,07	0,07	0,03	0,08
MnO	0,05	0,06	0,01	0,08	0,06
MgO	12,87	13,65	12,60	14,30	12,50
ZnO	0,06	0,00	0,09	0,00	0,15
FeO	6,88	5,86	6,51	5,27	6,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46	6,08	7,87	4,72	7,64
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,04	98,82	99,23	99,10	98,68

#### Difração de raios-X:

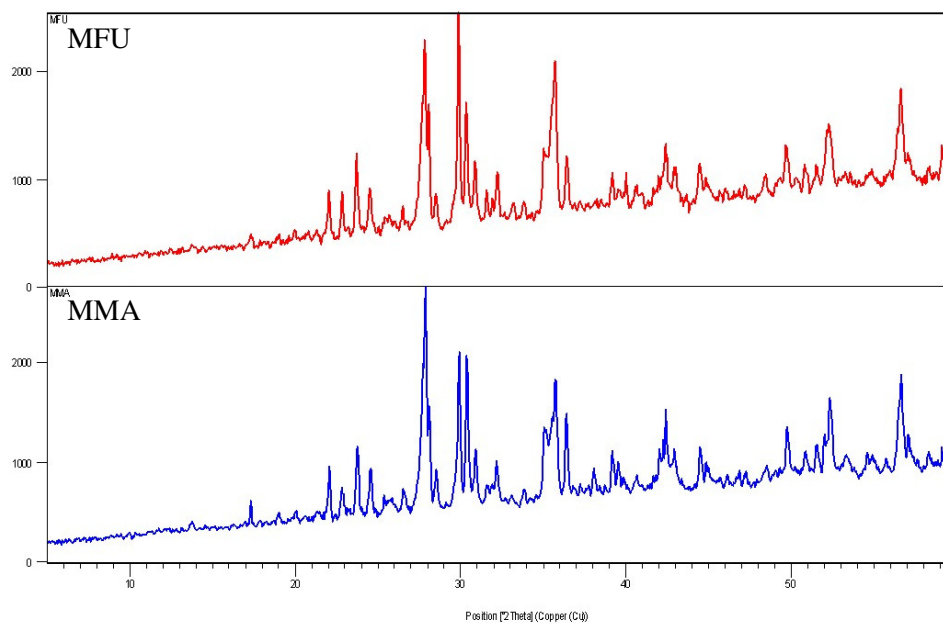
Quanto a esta amostra, foi realizada a análise com DRX mas não foram identificados os picos, pois apresenta-se bastante semelhante à da amostra MFU, apenas contendo mais plagioclase e menos piroxena e olivina que esta (Fig. 5.6). O resíduo obtido após ensaio com ácido fosfórico foi analisado e o difractograma obtido foi praticamente igual do resíduo da amostra MFU, contendo os mesmos compostos na mesma proporção, permitindo também a deteção de quartzo (Fig. 5.7).



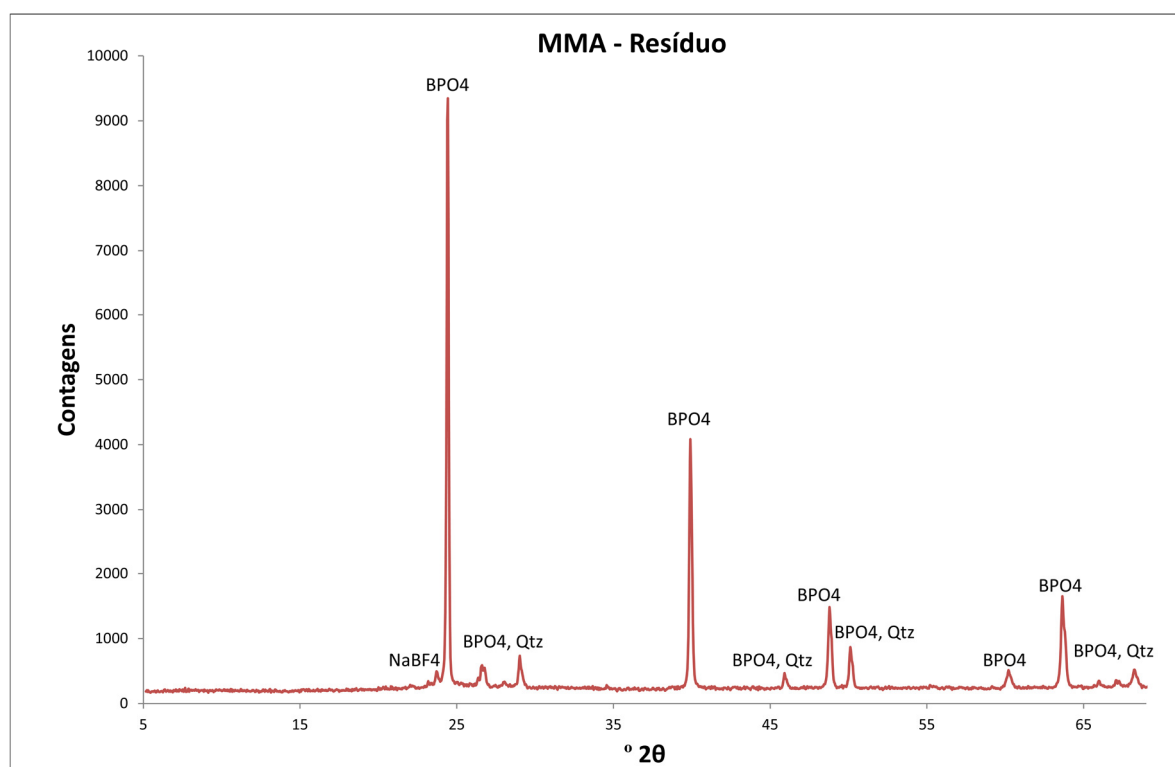
**Figura 5.4** - Fotografias da amostra MMA ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, C e D foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: fenocristal de plagioclase com minerais de argila (cor avermelhada), inserido na matriz de plagioclase e magnetite. Foto B: aglomerado de cristais de piroxena, numa matriz de plagioclase e magnetite. Foto C: fenocristais de olivina. Foto D: cristal de anfíbola.



**Figura 5.5** - Espetro EDS compatível com uma olivina, presente na amostra MMA.



**Figura 5.6** - Comparação entre os difractogramas das duas amostras provenientes da Madeira, antes da digestão com ácido fosfórico.



**Figura 5.7** - Difractograma do resíduo da amostra MMA, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; BPO4 – ortofosfato de boro; NaBF4 – tetrafluoroborato de sódio.

### 5.1.3 - Amostra VFX

#### Síntese petrográfica:

A rocha de onde foi extraída esta amostra encontra-se afetada por alteração em algumas zonas da pedreira, visível também à escala microscópica, sendo que nas zonas de maior alteração os aspetos primários são quase impercetíveis. Nas zonas menos alteradas, a amostra possui uma textura porfírica, em que a matriz é composta maioritariamente por plagioclases e magnetite, encontrando-se também alguns cristais de piroxena. Os fenocristais são na sua maioria de olivina, e estão parcialmente alterados para clorite (Fig. 5.8A e 5.8B). Estão presentes também fenocristais de piroxena, se bem que em menor número e dimensão. Existem também abundantes cristais de magnetite disseminados na matriz. Observam-se ainda alguns carbonatos na amostra (Fig. 5.8C), em veios tardios.

À medida que se progride para a zona de alteração, regista-se uma alteração mais pronunciada das olivinas, formando uma mistura de clorite com minerais de argila. É possível também identificar carbonatos mais abundantes, e existem vazios na rocha que estão parcialmente preenchidos pelo que poderá ser uma fase de sílica, provavelmente quartzo (Fig. 5.8C), que não foi possível identificar e se terá formado devido à alteração da rocha.

Na zona mais alterada da rocha, observam-se alguns fenocristais de olivina bastante alterados (Fig. 5.8D), sendo o único mineral primário que é possível identificar. A rocha é dominada por um mineral que deverá corresponder a zeólito (Fig. 5.8E e 5.8F), clorite e minerais de argila (Fig. 5.8G e 5.8H), existindo em muitos casos, esqueletos dos cristais de olivina que foram alterados na totalidade. Existem algumas fases que poderão ser sílica, mas cuja confirmação não foi possível por microscopia ótica, e ainda óxidos de ferro.

A existência de fases de sílica não pode ser confirmada por microscopia ótica, sendo necessário confirmar à microsonda eletrónica. A rocha apresenta também abundantes zeólitos na zona de maior alteração.

#### Análise com EPMA:

Nesta amostra analisaram-se cristais de piroxena e zeólitos. As piroxenas foram, através da análise, identificadas como diópsido (Tabela 5.4). Quanto aos zeólitos analisados, a sua composição permite confirmar que se tratam efetivamente de zeólitos, não tendo sido possível no entanto identificar qual, pois provavelmente trata-se de uma composição intermédia entre dois ou mais zeólitos diferentes, e/ou têm vários elementos químicos a substituir outros na estrutura cristalina (Tabela 5.5).

**Tabela 5.4** - Análise quantitativa da composição química de piroxenas (provavelmente anfibolitizadas), presentes na amostra VFX, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
NiO	0,05	0,00	0,03	0,00
F	0,00	0,10	0,01	0,00
CaO	21,65	22,11	21,59	21,94
SiO <sub>2</sub>	48,33	51,46	51,62	49,70
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,07	0,06	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,49	0,47	0,48	0,48
TiO <sub>2</sub>	2,12	1,39	1,22	2,04
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,05	0,10	0,04
MnO	0,17	0,17	0,23	0,19
MgO	13,28	13,99	14,57	13,63
ZnO	0,00	0,04	0,00	0,05
FeO	6,54	6,27	6,54	6,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,14	2,76	2,06	2,91
K <sub>2</sub> O	0,02	0,00	0,02	0,01
Total	96,90	98,87	98,51	97,67

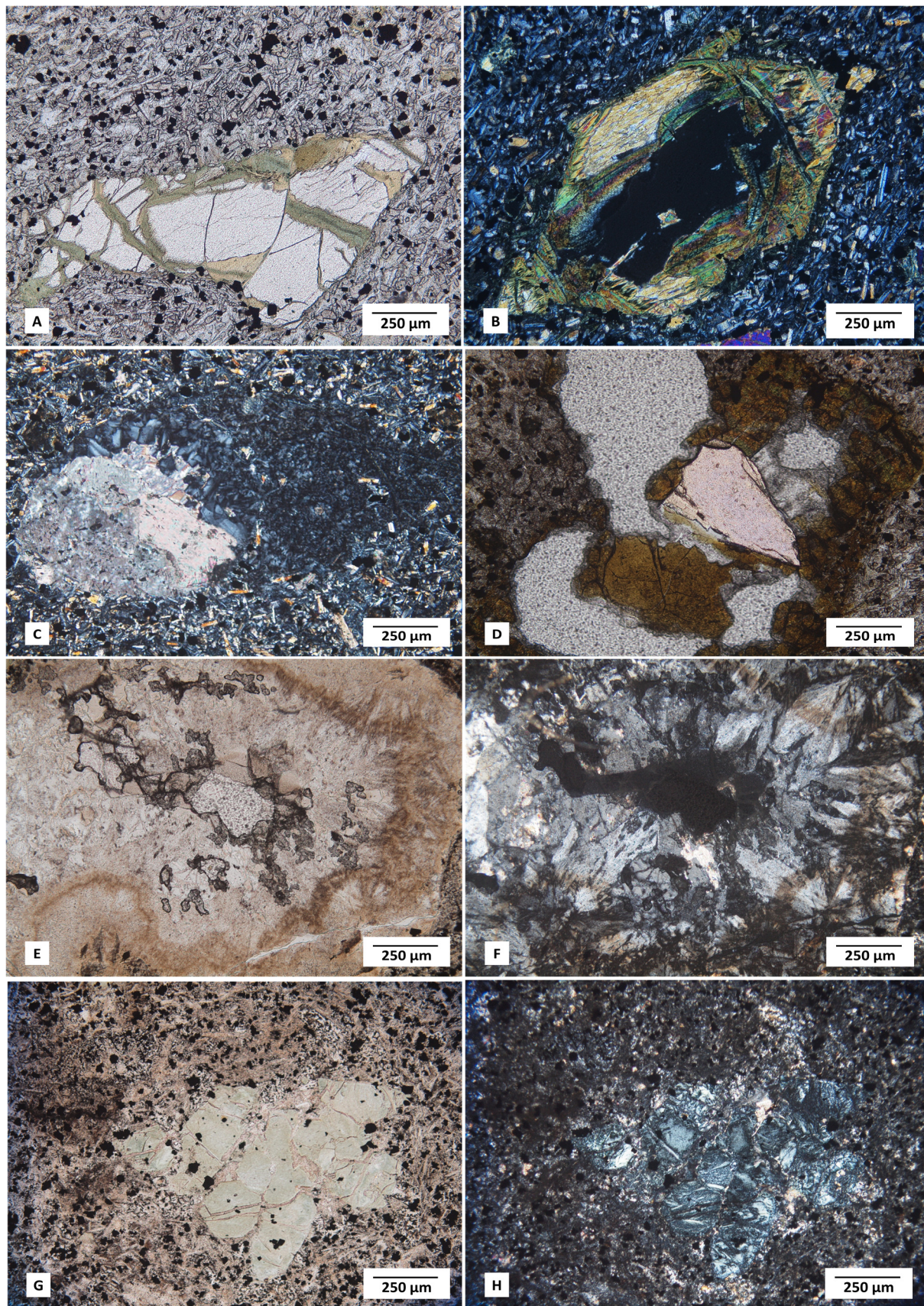
**Tabela 5.5** - Análise quantitativa da composição química de zeólitos, presentes na amostra VFX, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
CaO	7,87	7,67	8,58	7,13	7,80
F	0,03	0,03	0,03	0,00	0,05
SiO <sub>2</sub>	48,10	50,03	50,74	49,49	49,47
Rb <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,03	0,02	2,30	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,14	0,10	0,06	0,08
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	5,26	5,70	5,98	3,51	5,22
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,03	0,07	0,07	0,05
MgO	0,95	1,83	0,43	4,45	3,67
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,82	1,12	0,86	0,78	0,84
MnO	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,03	24,37	24,94	22,88	23,20
NiO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04
FeO	2,10	0,84	0,33	1,47	2,60
Total	89,36	91,80	92,10	92,16	93,02

#### Difração de raios-X:

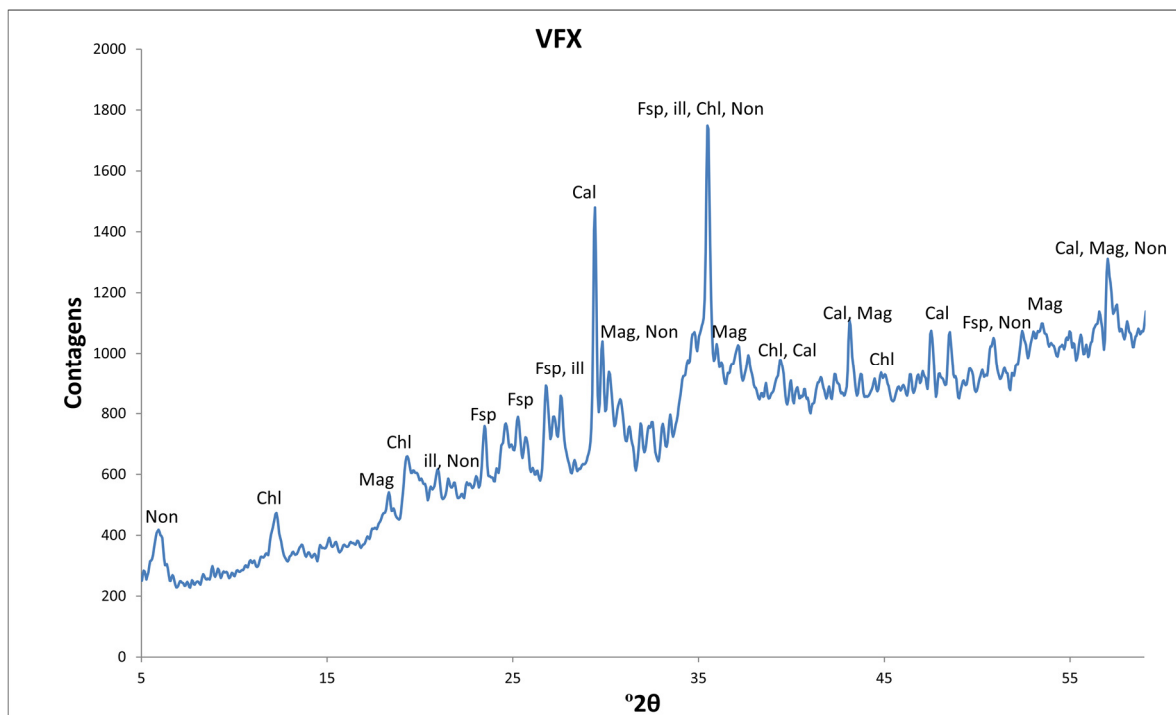
A análise por DRX desta amostra realizou-se em ambas as zonas, mais alterada e menos alterada, tendo consequentemente sido obtidos resultados diferentes para as duas análises. A zona mais alterada da amostra revelou a presença de minerais argilosos, tendo sido identificados a ilite e a nontronite, sendo este último uma esmectite. Além disto, através do difractograma foi possível ainda detetar a presença de magnetite, feldspatos e calcite, assim como clorite (Fig. 5.9). Já na amostra fresca, apenas é possível identificar três minerais através do difractograma, sendo eles plagioclase, piroxena e magnetite (Fig. 5.11). Em ambas as amostras realizou-se a sua digestão em ácido fosfórico, em que o resultado final é bastante semelhante, sendo a única diferença a existência de quartzo em pequena quantidade na zona mais alterada (Fig. 5.10 e 5.12).



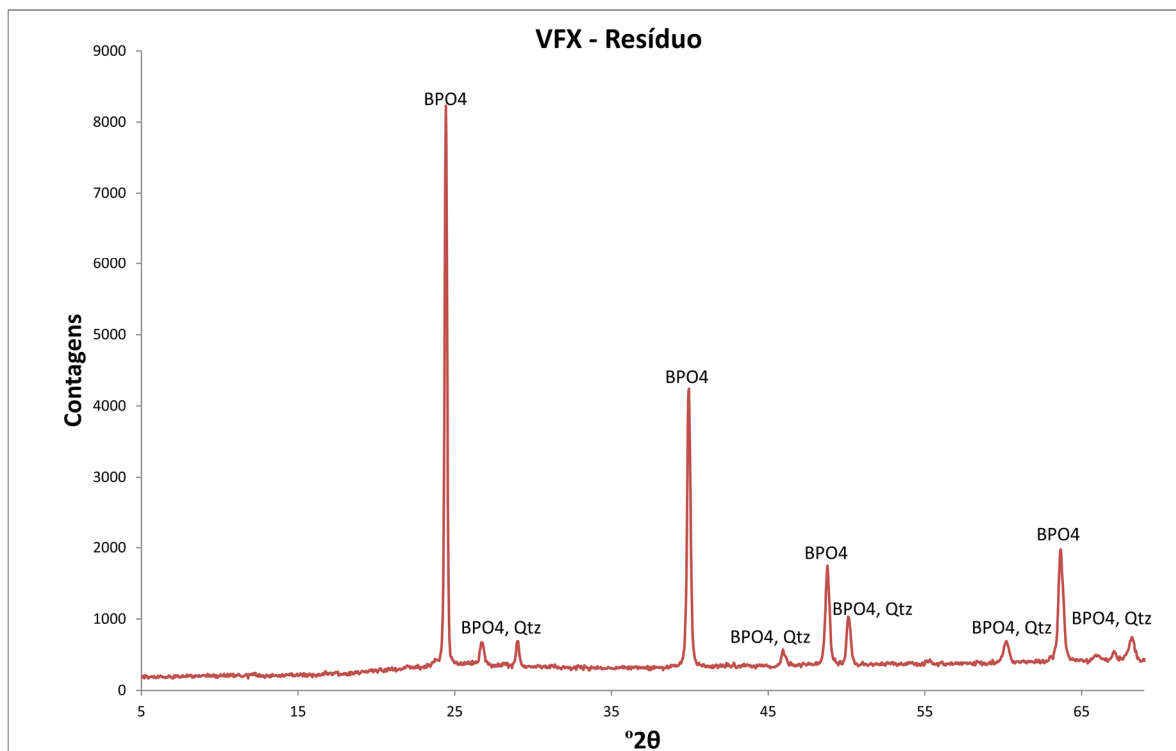


**Figura 5.8** - Fotografias da amostra VFX ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, C, F e H foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: fenocristais de olivina alterada para serpentina, numa matriz maioritariamente constituída por plagioclase e magnetite, com algumas piroxenas. Foto C: vazio preenchido por cristais de calcite e, provavelmente, quartzo. Foto D: cristal de olivina corroído e alterado. Fotos E e F: cristais de zeólito com minerais de argila. Fotos G e H: clorite provavelmente resultante de um cristal de olivina, numa matriz de magnetite e argilas.

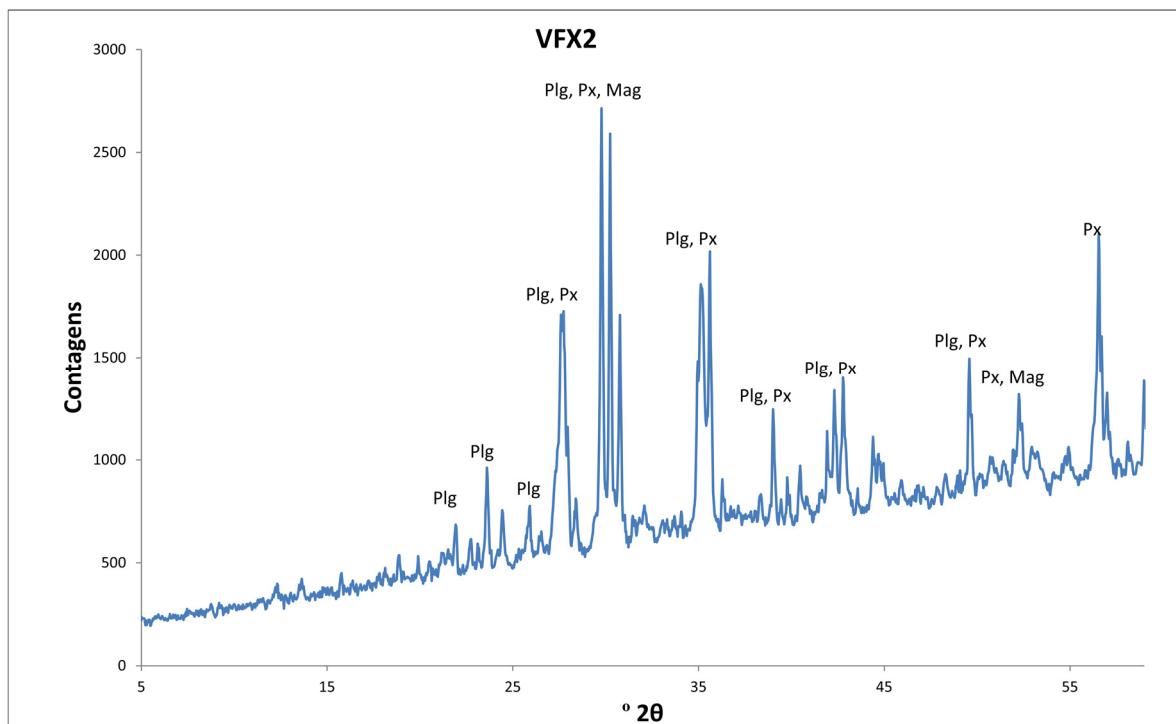




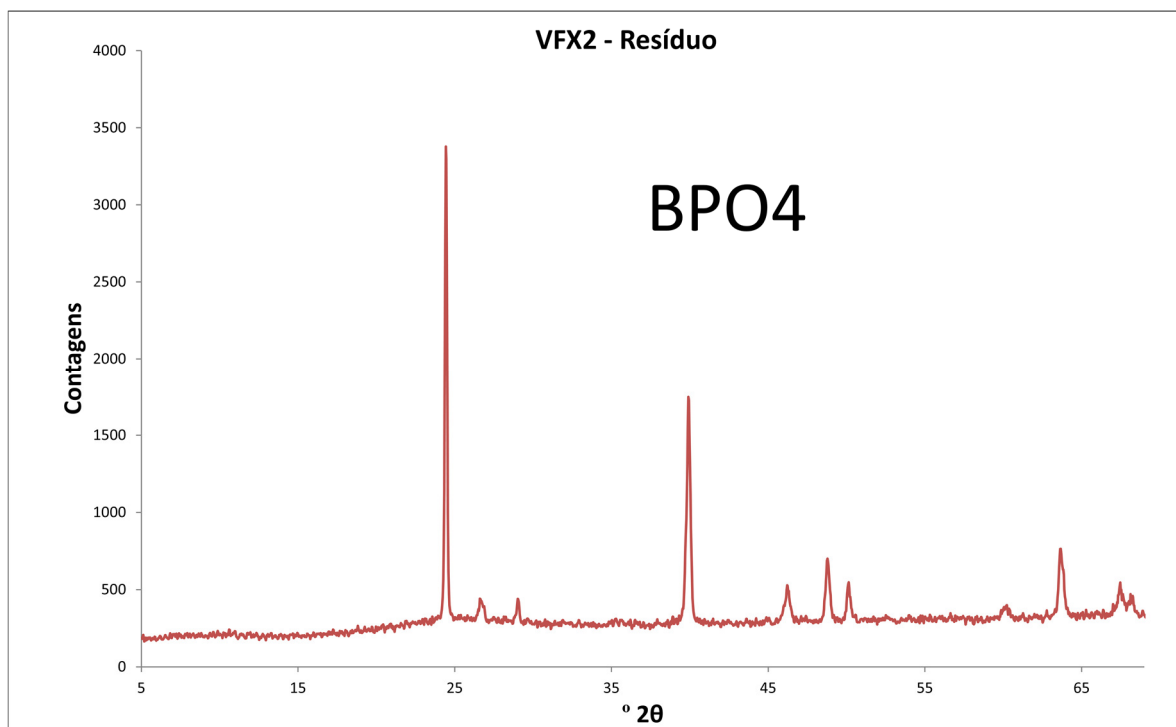
**Figura 5.9** - Difratograma da amostra VFX da zona mais alterada. Non – nontronite; ill – illite; Cal – calcite; Mag – magnetite; Fsp – feldspato; Chl – chlorite.



**Figura 5.10** - Difratograma do resíduo da amostra VFX da zona mais alterada, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; BPO4 – ortofosfato de boro.



**Figura 5.11** - Difratograma da amostra VFX, da zona menos alterada. Plg – plagioclase; Px – piroxena; Mag – magnetite.



**Figura 5.12** - Difratograma do resíduo da amostra VFX da zona menos alterada, após digestão com ácido fosfórico (BPO<sub>4</sub>).

#### 5.1.4 - Amostra TF-AZ

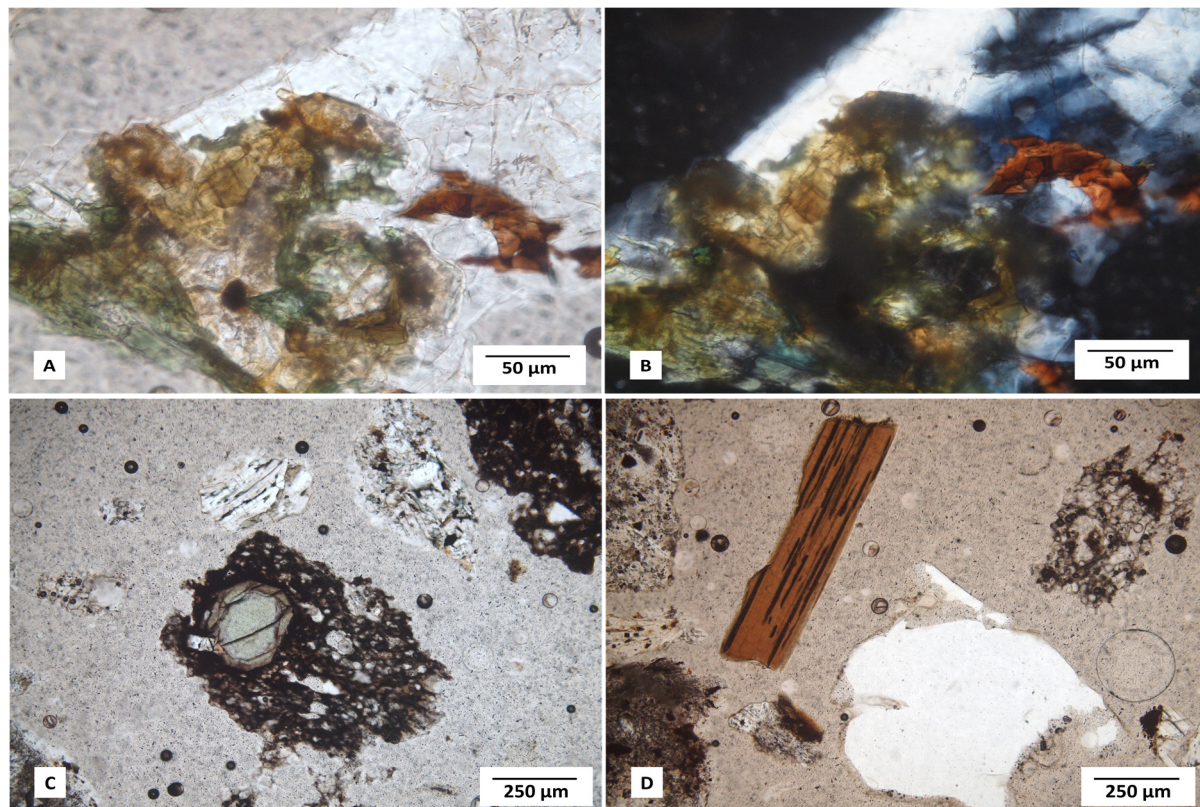
##### Síntese petrográfica:

A lâmina corresponde a um tufo vulcânico pomítico cujas partículas preservadas na lâmina são compostas por fragmentos de traquito, constituído principalmente por plagioclase, com raros cristais de olivina e piroxena, e ainda biotite e hornblenda (Fig. 5.13A e 5.13B). Existem também, em grande número, clastos de vidro vulcânico escuro (Fig. 5.13C e 5.13D). Os outros clastos de diferentes composições encontram-se em proporções relativamente mais reduzidas. Os clastos que se encontram em maior número para além dos já descritos são mineraloclastos de quartzo (Fig. 5.13D), que se encontram na mesma proporção que os de feldspatos. Alguns destes feldspatos têm inclusões de vidro vulcânico (Fig. 5.14A). Outros clastos que ocorrem em menor número incluem mineraloclastos de piroxena, hornblenda, biotite (Fig. 5.13D) e aglomerados de feldspatos. Podem também ser encontrados litoclastos de natureza riodacítica (Fig. 5.14B).

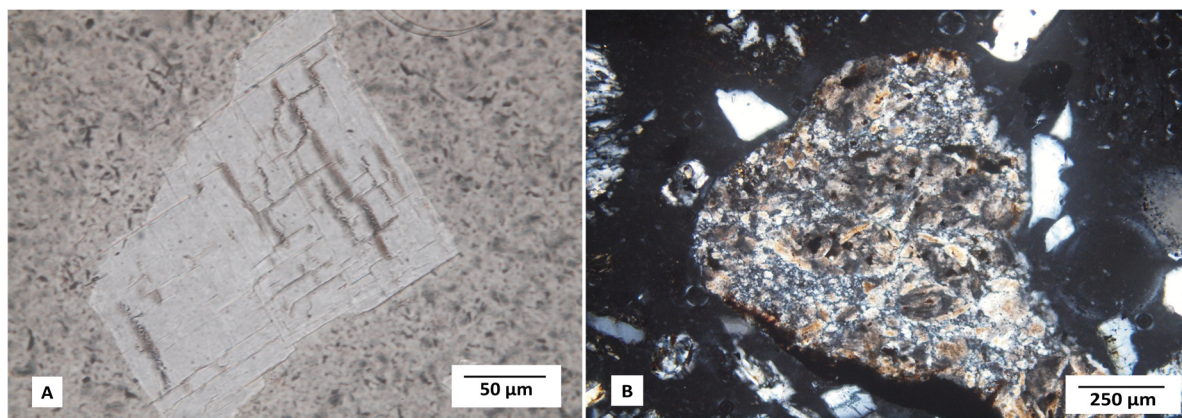
Nesta amostra encontram-se algumas fases de sílica, sendo elas quartzo e vidro vulcânico.

##### Difração de raios-X:

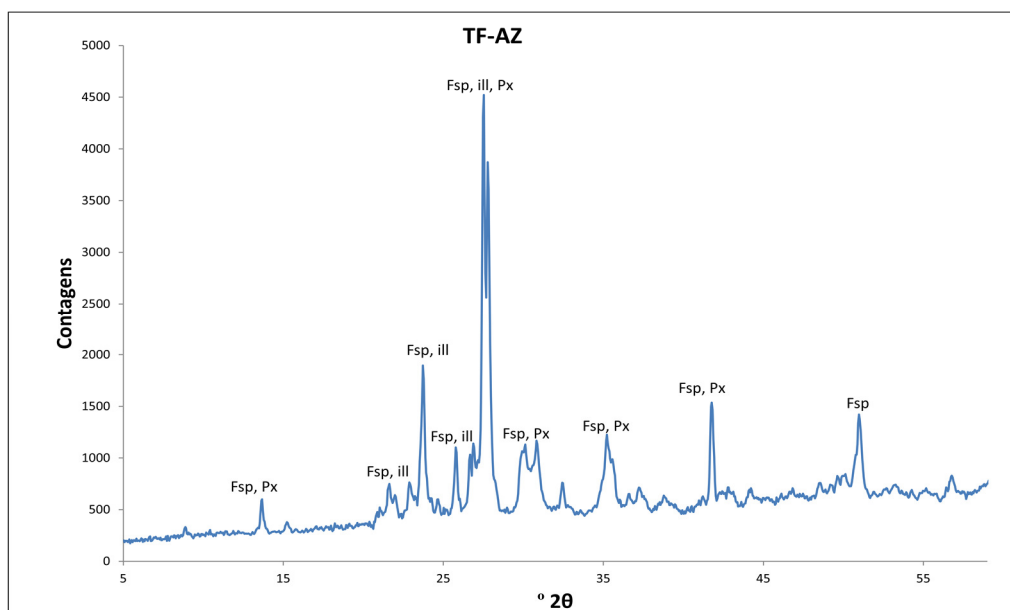
A análise com DRX desta amostra permitiu identificar apenas alguns minerais desta amostra, a qual tem bastante variedade. Existem piroxenas e feldspatos em grande abundância, para além de também existir uma pequena quantidade de ilite (Fig. 5.15). A existência de vidro, observada na petrografia em quantidade significativa, não se reflete neste difractograma. Quanto à análise da amostra após o ensaio com ácido fosfórico, os resultados obtidos indicam a existência de uma pequena quantidade de quartzo (Fig. 5.16).



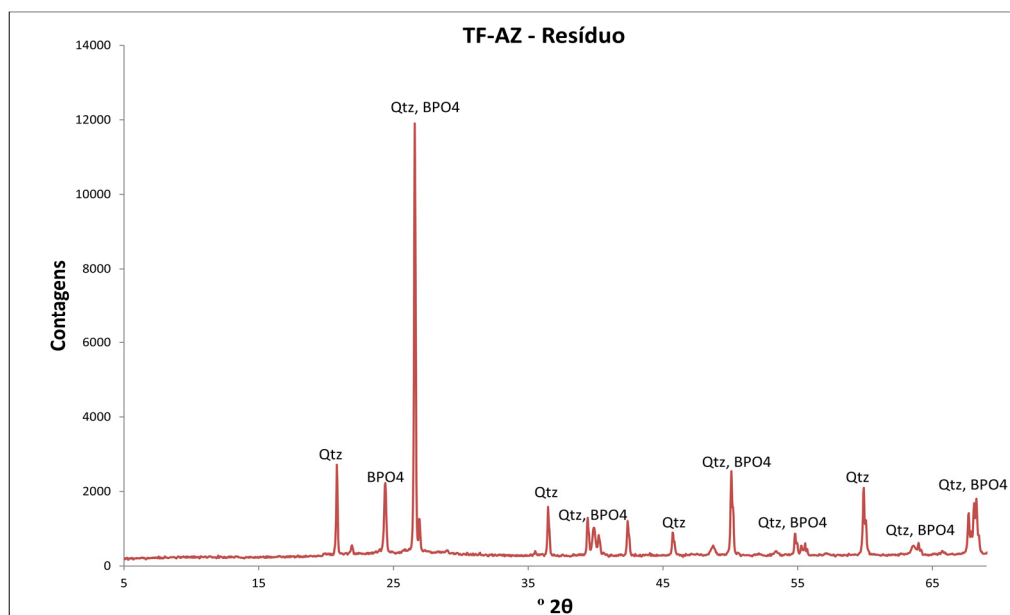
**Figura 5.13** - Fotografias da amostra TF-AZ ao microscópio ótico de transmissão. A foto B foi obtida em nicóis cruzados. Fotos A e B: litoclasto de basalto onde se pode observar plagioclases (incolor), anfíbola (verde/amarelo) e biotite (castanho). Foto C: cristal de olivina inserido num clasto de vidro vulcânico. Foto D: cristal de quartzo (incolor), cristal de biotite (castanho com clivagem bem visível) e vidro vulcânico (negro).



**Figura 5.14** - Fotografias da amostra TF-AZ ao microscópio ótico de transmissão. A foto B foi obtida em nicóis cruzados. Foto A: mineraloclasto de feldspato, com vidro vulcânico a preencher fraturas. Foto B: litoclasto de natureza riodacítica.



**Figura 5.15** - Difractograma da amostra TF-AZ. Fsp – feldspatos; ill – ilite; Px – piroxena.



**Figura 5.16** - Difractograma do resíduo da amostra TF-AZ, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – Quartzo; BPO4 - ortofosfato de boro.

### 5.1.5 - Amostra T15

#### Síntese petrográfica:

A amostra de agregado provém de um andesito de textura porfírica, que é essencialmente constituído por plagioclases e vidro vulcânico, existindo ainda cristais abundantes de olivina e piroxena, se bem que em menor número que as plagioclases, e também alguns cristais de magnetite. A plagioclase, olivina e piroxena ocorrem sob a forma de fenocristais, inseridos numa matriz constituída essencialmente por plagioclase e vidro vulcânico (Fig. 5.17A, 5.17B e 5.17C), por vezes com um pouco de piroxena, enquanto a magnetite ocorre sob a forma de grãos finos a médios, disseminados um pouco por toda a rocha. Existem locais, se bem que poucos, em que a matriz é somente constituída por vidro vulcânico, que apresenta uma coloração acastanhada (Fig. 5.17C e 5.17D). Os fenocristais de plagioclase contém abundantes inclusões de vidro vulcânico, de dimensão significativa, e que em alguns casos se encontram formando orlas (Fig. 5.17A e 5.17C). Observam-se também cristais de calcedónia, que em princípio derivam da alteração de outro mineral, devido à forma como os aglomerados de calcedónia se apresentam (Fig. 5.17E e 5.17F).

Foi analisada uma lâmina de uma amostra de betão no qual esta rocha foi utilizada como agregado, em que para além dos aspetos já descritos, foi possível identificar uma associação de calcedónia com serpentina, estando presentes alguns carbonatos, dentro do esqueleto de outro mineral (Fig. 5.17G). Observaram-se também fissuras que se devem à reatividade dos agregados, estando estas preenchidas com uma mistura de carácter fibroso de esmectite e serpentina (Fig 5.17H).

As fases de sílica presentes são o quartzo, que ocorre sob forma criptocristalina e a calcedónia, apresentando também a amostra vidro vulcânico em elevada quantidade.

#### Análise com EPMA:

Procedeu-se à análise do vidro vulcânico presente na amostra, das piroxenas e minerais de argila, provenientes de alteração, utilizando EPMA. As análises de piroxenas permitiram identificá-las como sendo diópsidos (Tabela 5.6). Quanto ao vidro vulcânico, este apresenta elevado conteúdo em SiO<sub>2</sub>, sempre acima de 65% (Tabela 5.7). As argilas foram identificadas como esmectites (Tabela 5.8).

**Tabela 5.6** - Análise quantitativa da composição química de piroxenas, presentes na amostra T15, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
NiO	0,00	0,01	0,00	0,00
F	0,02	0,00	0,04	0,07
CaO	21,47	21,25	21,35	21,53
SiO <sub>2</sub>	53,21	52,28	52,91	53,16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,05	0,07	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,32	0,39	0,32	0,31
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,37	0,25	0,17
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,06	0,03	0,03
MnO	0,46	0,34	0,39	0,35
MgO	14,25	13,91	14,12	14,39
ZnO	0,14	0,00	0,00	0,02
FeO	8,67	8,92	8,72	8,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	1,69	1,25	1,03
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	99,84	99,28	99,44	99,62

**Tabela 5.7** – Análise quantitativa da composição química de vidro vulcânico, presente na amostra T15, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
CaO	0,90	0,76	0,68
F	0,08	0,11	0,04
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>67,12</b>	<b>69,66</b>	<b>73,03</b>
Rb <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,60	0,49
Na <sub>2</sub> O	0,94	0,68	0,64
Cl	0,18	0,15	0,20
K <sub>2</sub> O	6,32	6,22	6,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,06	0,06
MgO	0,32	0,19	0,21
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00
BaO	0,18	0,17	0,17
MnO	0,05	0,03	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,41	12,02	11,67
NiO	0,02	0,00	0,00
FeO	2,56	2,13	2,07
Total	90,65	92,78	95,52

**Tabela 5.8** – Análise quantitativa da composição química de esmectites, presentes na amostra T15, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
CaO	1,91	1,73	1,80	1,97
F	0,00	0,06	0,11	0,09
SiO <sub>2</sub>	61,03	60,53	60,48	60,80
Rb <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,39	0,44	0,41
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,08	0,07	0,07
Cl	0,02	0,03	0,02	0,03
K <sub>2</sub> O	1,57	1,54	1,66	1,61
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,07	0,10	0,05
MgO	6,97	6,79	6,31	6,28
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,01	0,00	0,04
MnO	0,02	0,02	0,01	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,13	9,52	9,71	9,22
NiO	0,04	0,00	0,04	0,01
FeO	8,56	8,79	9,55	8,73
Total	89,74	89,54	90,29	89,35

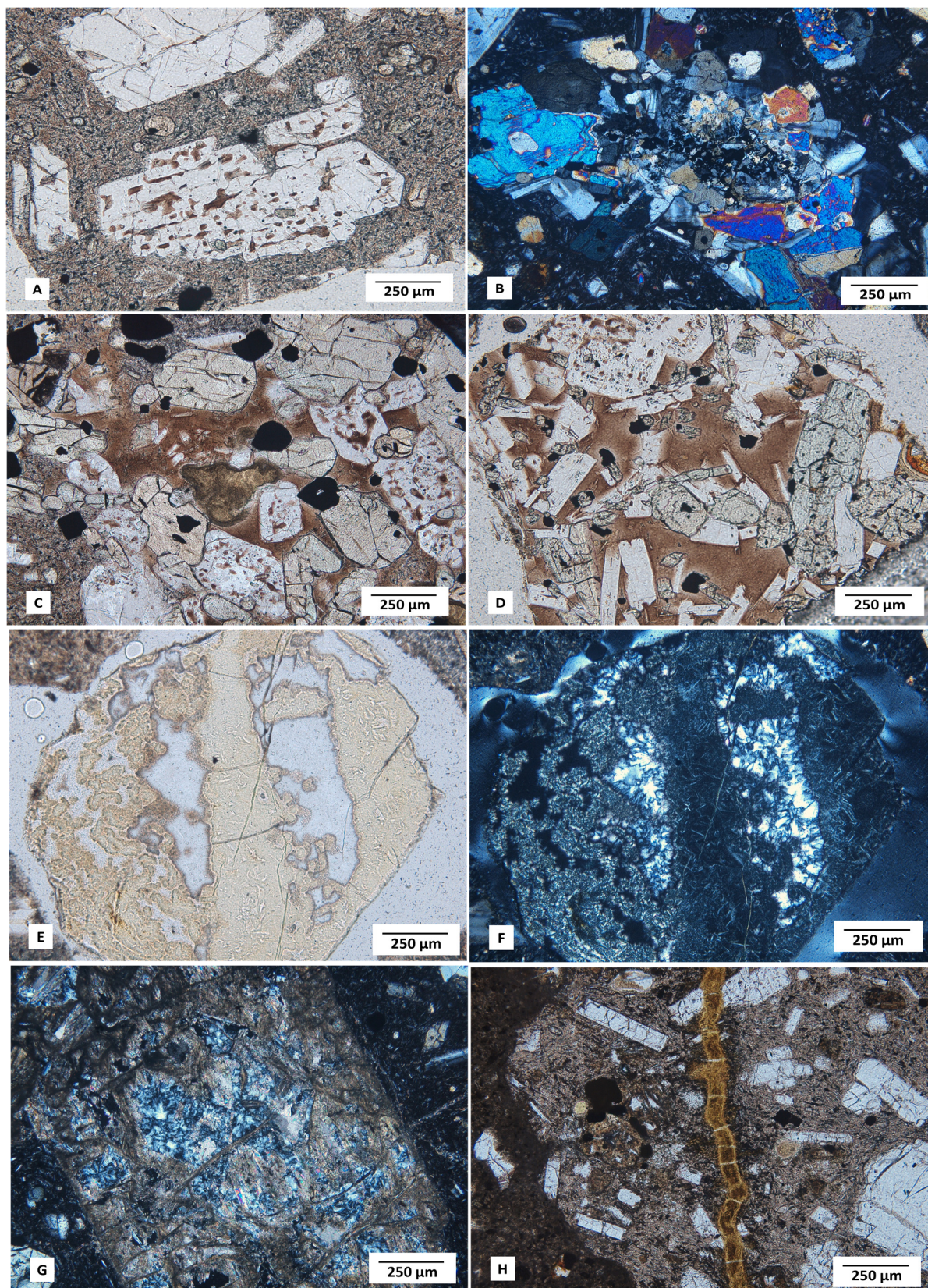


#### Difração de raios-X:

A análise desta amostra permitiu identificar plagioclase, piroxena e magnetite, sendo estes minerais bastantes abundantes na rocha, tal como observado na petrografia (Fig. 5.18). Verifica-se que existe uma ligeira curvatura, com a concavidade voltada para baixo, entre os 15° e os 35° do ângulo 2θ, que é típico em amostras com matéria amorfa, como é o caso desta que contém vidro em grande quantidade. Esta curvatura ocorre devido à desorganização estrutural dos materiais amorfos, que resulta na reflexão dos raios-X em todas as direções, após estes incidirem na amostra, gerando um registo no difractograma não sob a forma de picos bem definidos, mas sim uma banda larga de menor intensidade (Cullity, 1951).

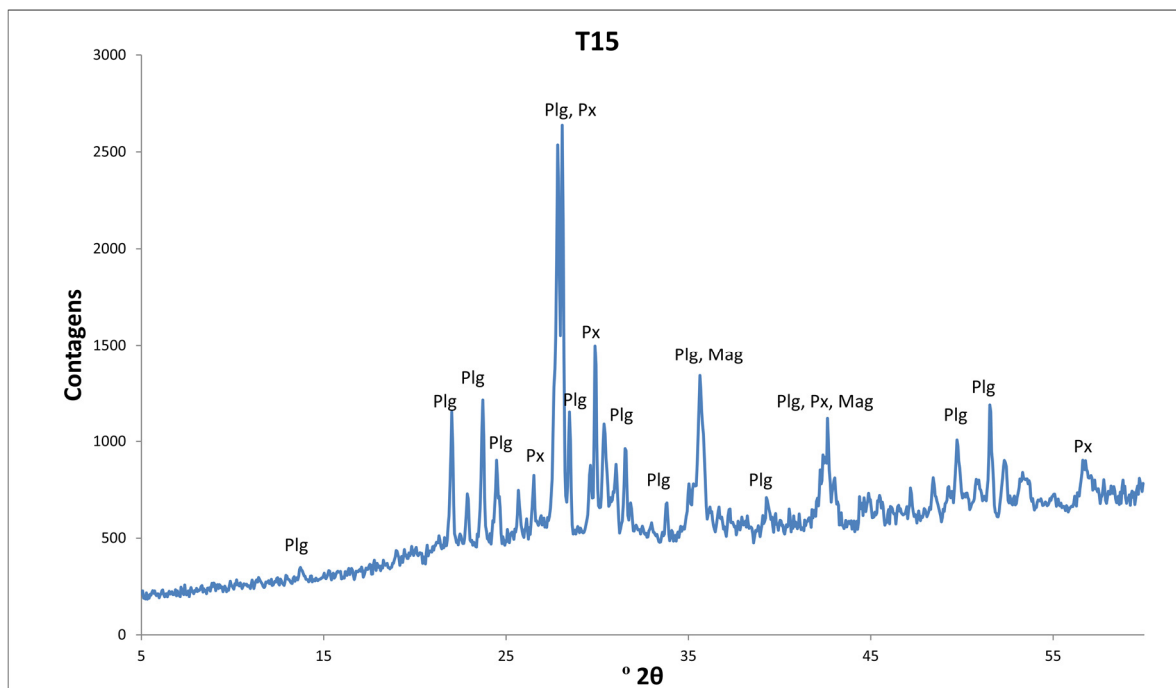
O resíduo desta amostra após dissolução com ácido fosfórico, e posterior análise com DRX, revelou a dissolução total dos óxidos e silicatos presentes, permitindo a deteção de quartzo, que se revelou bastante abundante no resíduo, e cristobalite, duas fases de sílica que não foram identificadas durante a análise petrográfica. O resíduo continha ainda vidro vulcânico, que pode ser identificado por uma curvatura no difractograma semelhante ao da amostra antes da dissolução (Fig. 5.19).



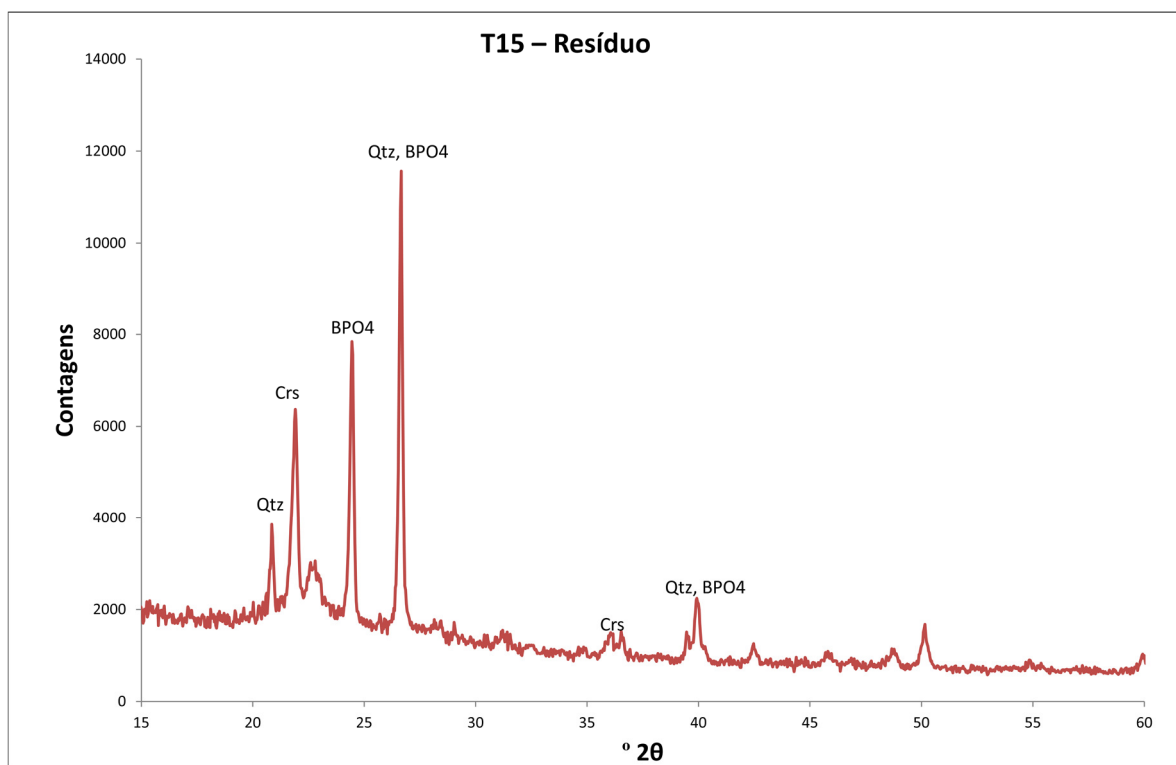


**Figura 5.17** - Fotografias da amostra T15 ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, F e H foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: fenocristais de plagioclase, numa matriz de vidro e plagioclase; um dos fenocristais apresenta inclusões de vidro vulcânico. Foto B: fenocristais de olivina e piroxena. Fotos C e D: Fenocristais de plagioclase e piroxena numa matriz composta por vidro vulcânico. Fotos E e F: aglomerado de calcedónia, que provavelmente deriva da alteração de outro mineral. Foto G: cristal corroído e alterado (provavelmente olivina) que se encontra preenchido por calcedónia e carbonatos, numa partícula de agregado no betão. Foto H: fissura preenchida por esmectite e serpentina, numa partícula de agregado no betão.





**Figura 5.18** – Difratograma da amostra T15. Plg – plagioclase; Px – piroxena; Mag – magnetite.



**Figura 5.19** - Difratograma do resíduo da amostra T15, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; Crs – cristobalite; BPO4 – ortofosfato de boro.

### 5.1.6 - Amostra HW4

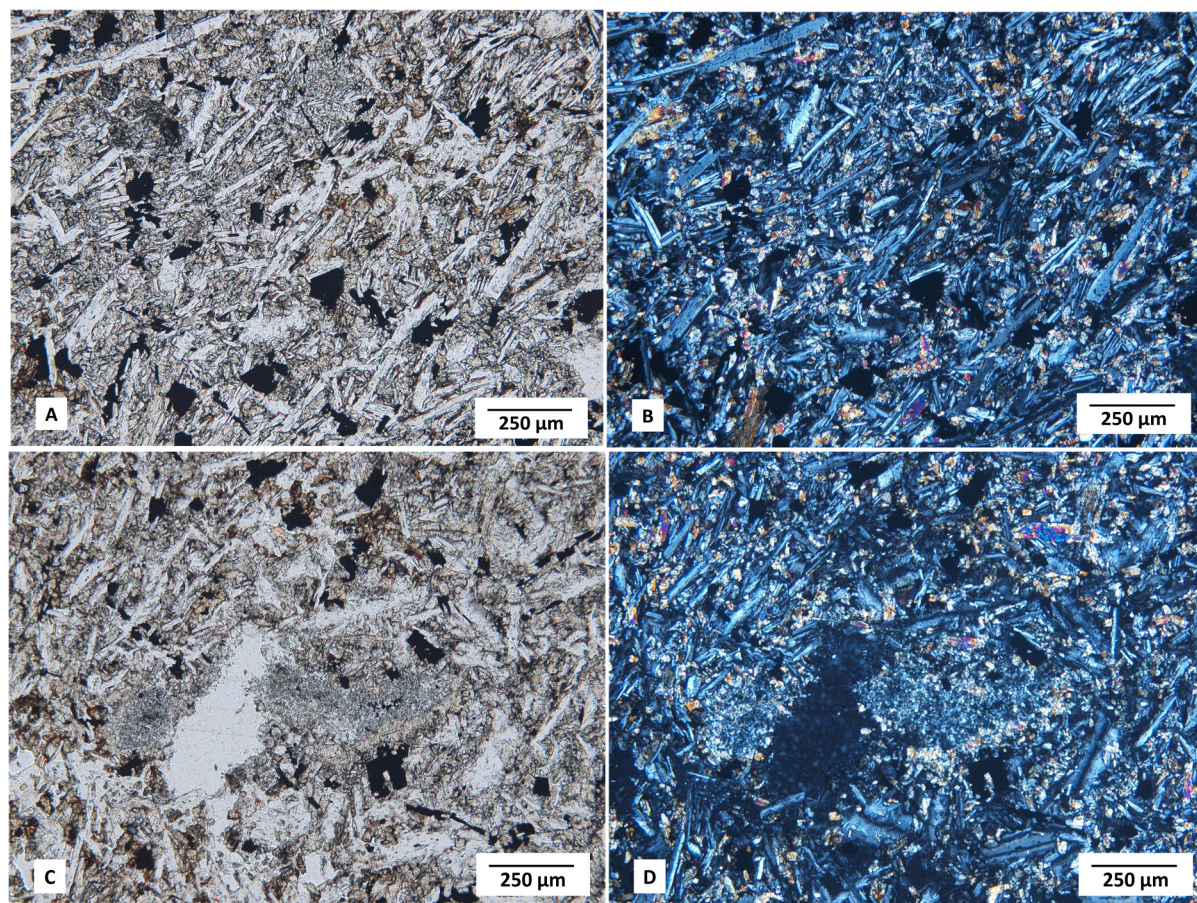
#### Síntese petrográfica:

Esta é uma rocha de natureza basáltica, com textura afanítica, cuja mineralogia é praticamente apenas composta por plagioclase, piroxena e magnetite (Fig. 5.20A e 5.20B). Podem ser encontrados alguns cristais de olivina, se bem que bastante raros. Também podem ser observados, ocasionalmente, sinais de alteração na amostra, sob a forma de tons acastanhados, assim como raras associações de quartzo criptocristalino (Fig. 5.20C e 5.20D).

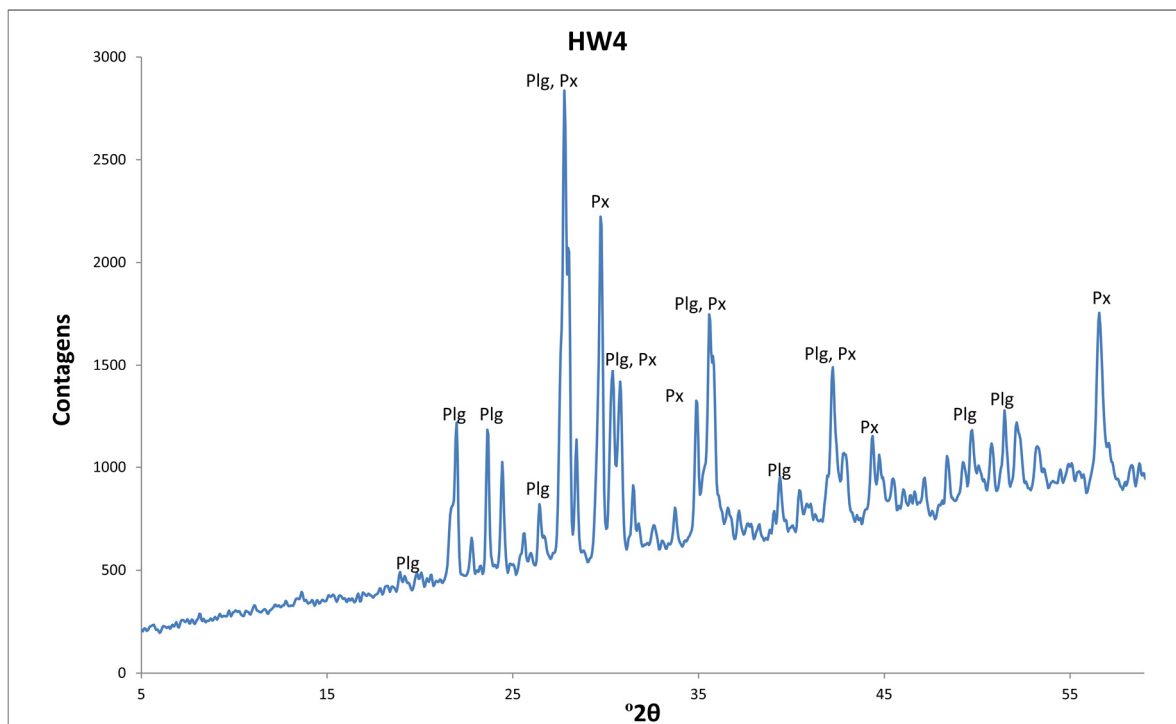
De fases de sílica livre apenas foi identificado quartzo sob forma criptocristalina, potencialmente reativo aos álcalis (Nixon & Sims, 2016).

#### Difração de raios-X:

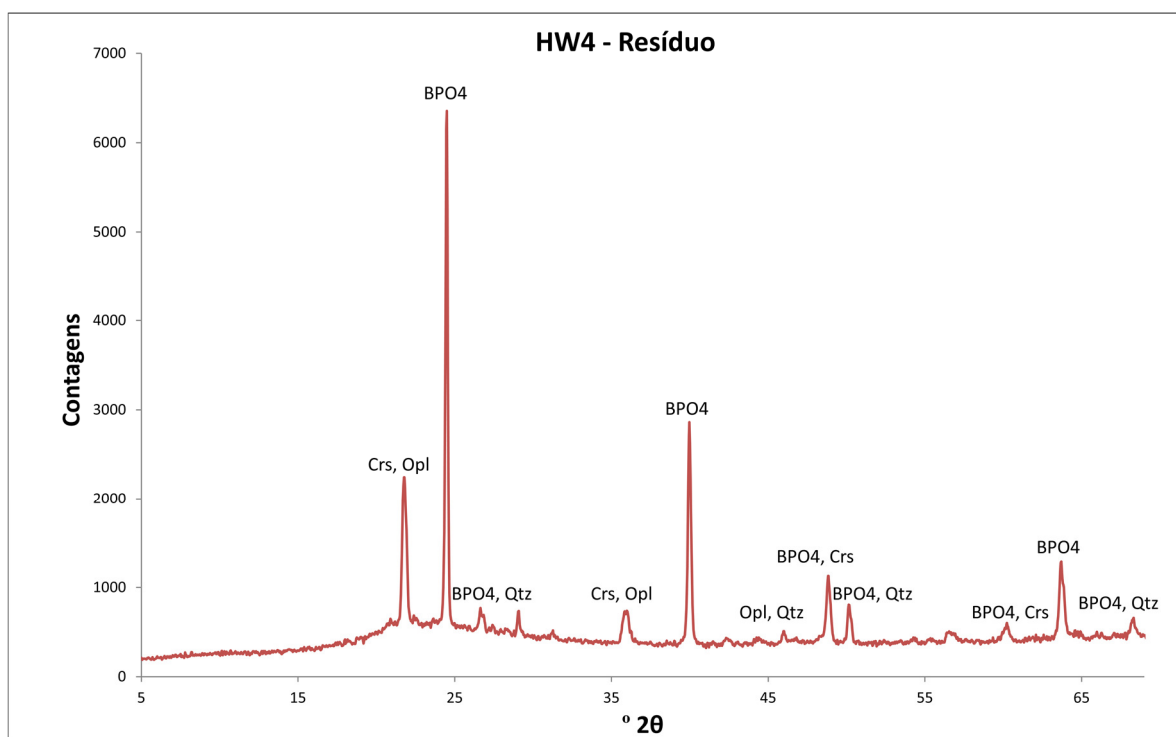
O difractograma desta amostra permitiu apenas identificar os picos correspondentes a piroxena e plagioclase, ambos minerais observados na petrografia (Fig. 5.21). A análise efetuada ao resíduo resultante do ensaio com ácido fosfórico, revelou-se a dissolução de todos os minerais identificados no difractograma da rocha total. Isto permitiu identificar três fases de sílica: opala, cristobalite e quartzo, aparecendo este último em quantidades bastante vestigiais. Pode também ser observada uma curvatura entre os 15° e os 35° de ângulo 2 $\theta$ , que corresponde à existência de uma fase amorfa, que em princípio se deve a opala não cristalina (Fig. 5.22).



**Figura 5.20** - Fotografias da amostra HW4 ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: matriz de plagioclases, piroxenas e magnetite. Fotos C e D: aglomerado de quartzo criptocristalino.



**Figura 5.21** - Difratograma da amostra HW4. Px – piroxena; Plg – plagioclase.



**Figura 5.22** - Difratograma do resíduo da amostra HW4, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; Crs – cristobalite; Opl – opala; BPO4 – ortofosfato de boro.



### 5.1.7 - Amostra HW5

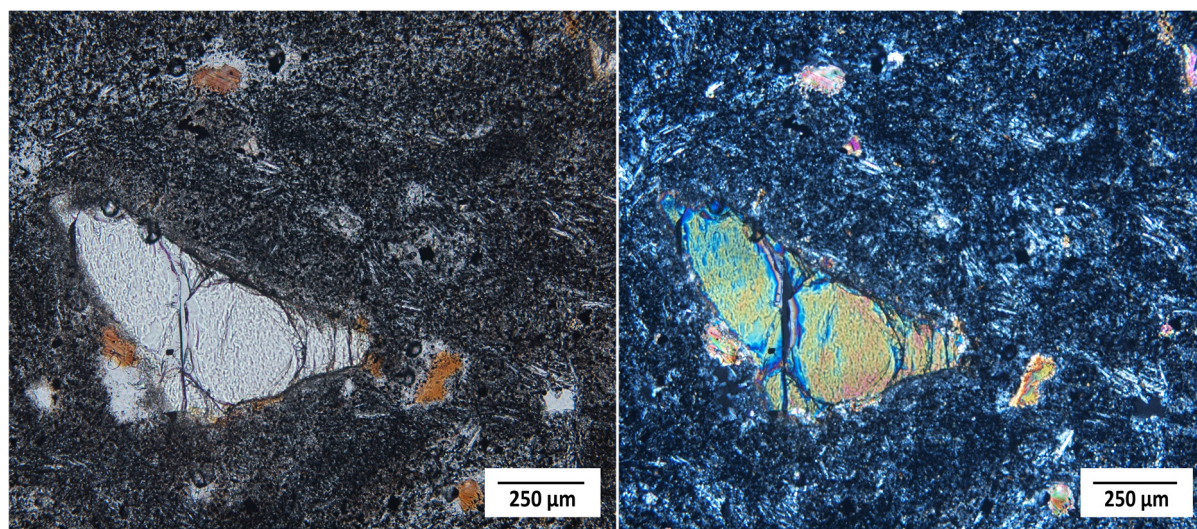
#### Síntese petrográfica:

A amostra analisada apresenta textura afanítica, mais fina do que a observada na amostra HW4, sendo a rocha composta essencialmente por plagioclase (Fig. 5.23). Para além desta, observam-se também vários cristais de magnetite, assim como raros fenocristais de olivina (Fig. 5.23). Existem também ocasionalmente pequenos cristais de biotite na amostra, alguns deles associados a olivina (Fig. 5.23).

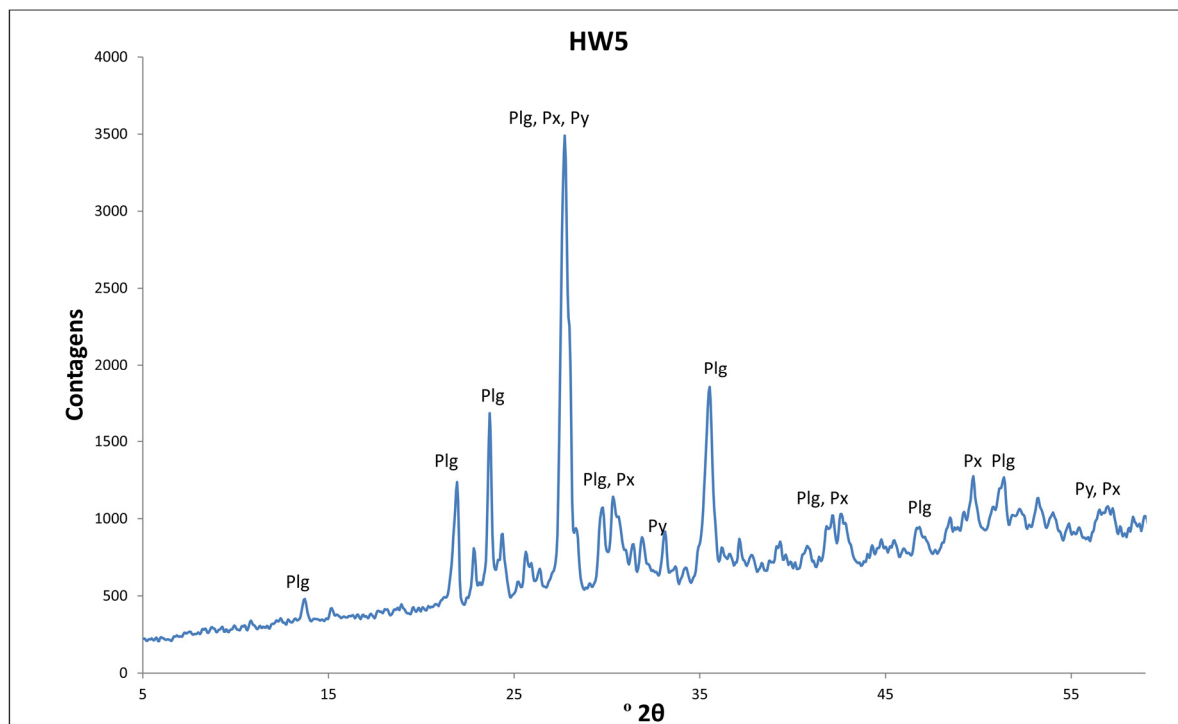
Nesta rocha não foi identificado qualquer mineral reativo aos álcalis nem com carácter expansivo.

#### Difração de raios-X:

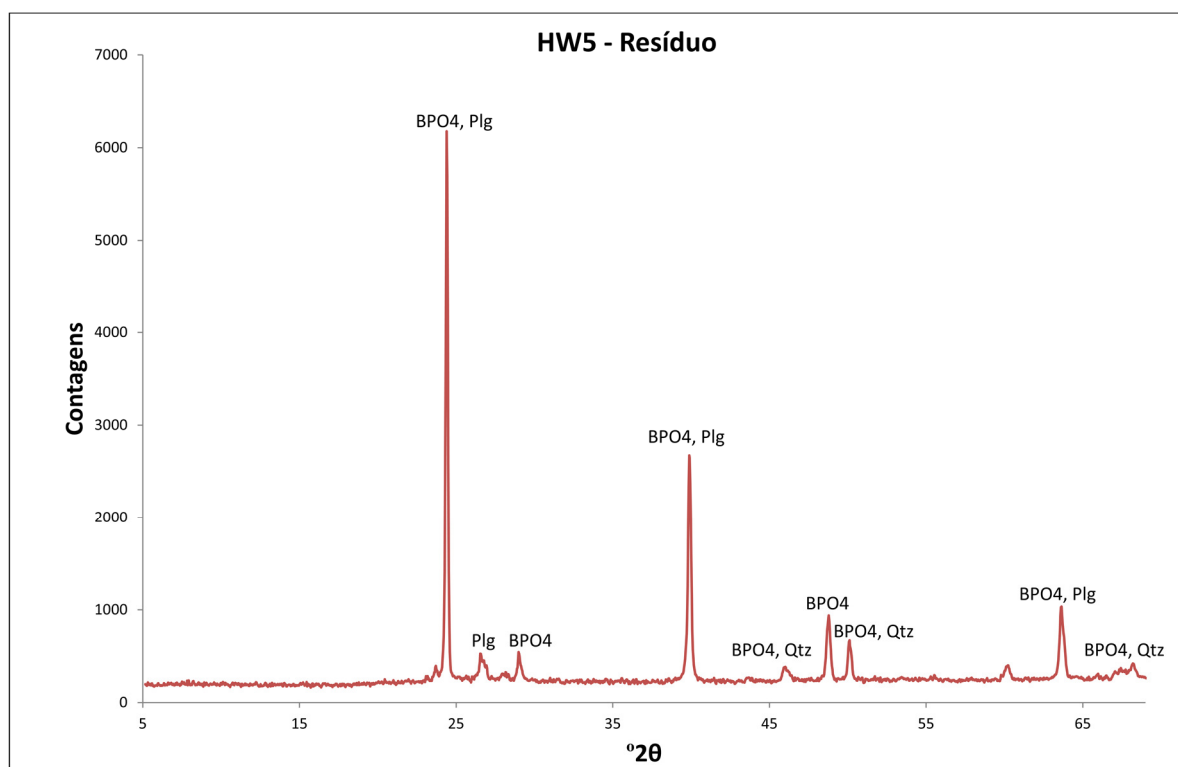
Esta amostra, quando analisada com DRX, revela minerais identificados por análise petrográfica: plagioclase, augite e magnetite. Para além destes minerais, foi ainda identificada pirite em quantidades residuais (Fig. 5.24). A análise do resíduo após o ensaio químico do ácido fosfórico revelou quantidades residuais de plagioclase (que foi dissolvida quase totalmente, em conjunto com os outros silicatos e óxidos da amostra) e de quartzo (Fig. 5.25).



**Figura 5.23** – Fotografias da amostra HW5 ao microscópio ótico de transmissão, com nicóis paralelos (esquerda) e nicóis cruzados (direita). As fotos mostram um fenocristal de olivina, numa matriz de plagioclase e magnetite. Podem também ser observados alguns cristais de biotite.



**Figura 5.24** - Difratograma da amostra HW5. Plg - plagioclase; Px – piroxena; Py – pirite.



**Figura 5.25** - Difratograma do resíduo da amostra HW5, após digestão com ácido fosfórico. Plg - plagioclase; Qtz – quartzo; BPO4 – ortofosfato de boro.



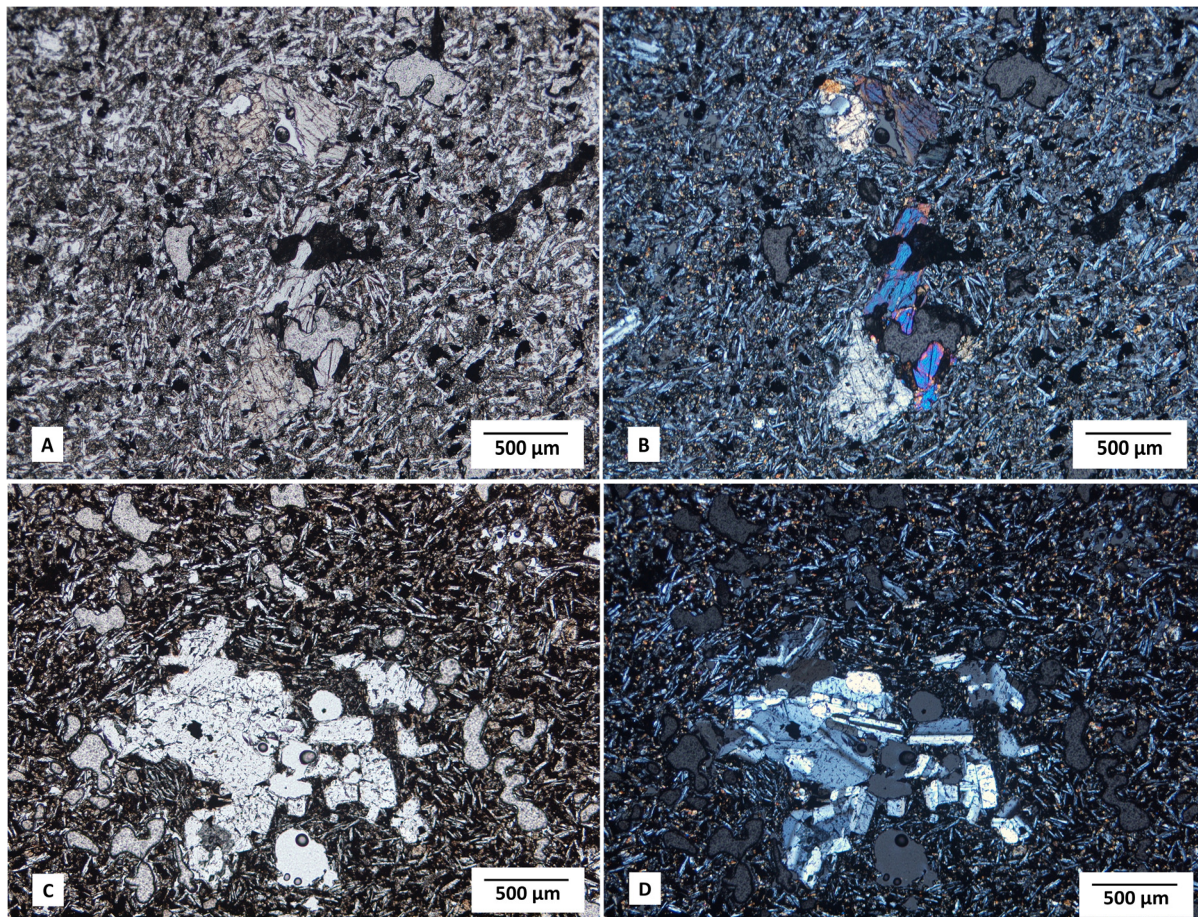
### 5.1.8 - Amostra HW6

Síntese petrográfica: Esta rocha é um basalto de textura porfíritica, na qual a matriz é semelhante à da amostra HW4, sendo composta maioritariamente por plagioclases, havendo no entanto em grande quantidade grãos de magnetite, entre os cristais de plagioclase. Os fenocristais presentes na rocha são plagioclase e piroxena, ocorrendo sob a forma de pequenos aglomerados de cristais de um só mineral (Fig. 5.26).

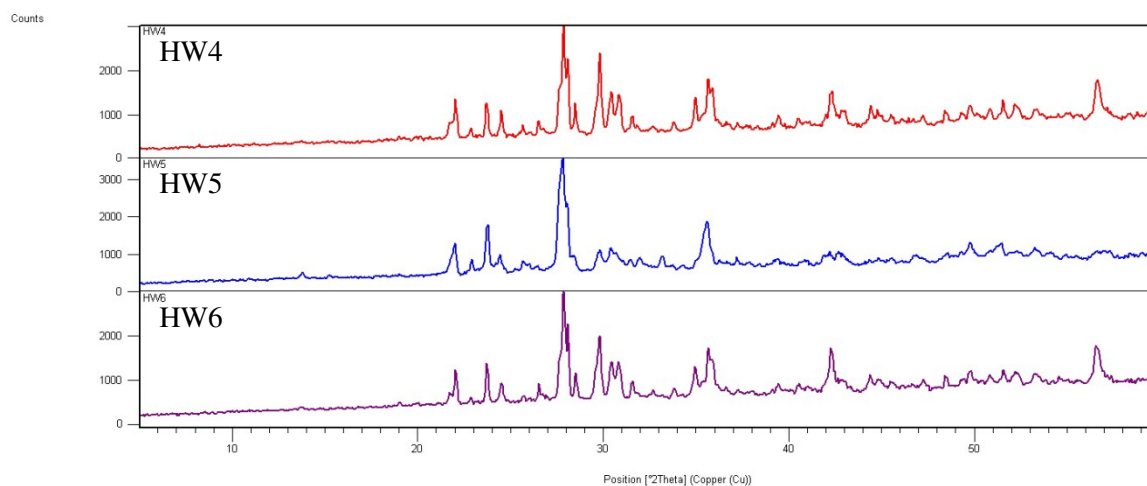
Não foram identificadas fases de sílica, através de microscopia, nesta amostra. No entanto, a rocha contém alguns minerais de argila que poderão ter carácter expansivo.

#### Difração de raios-X:

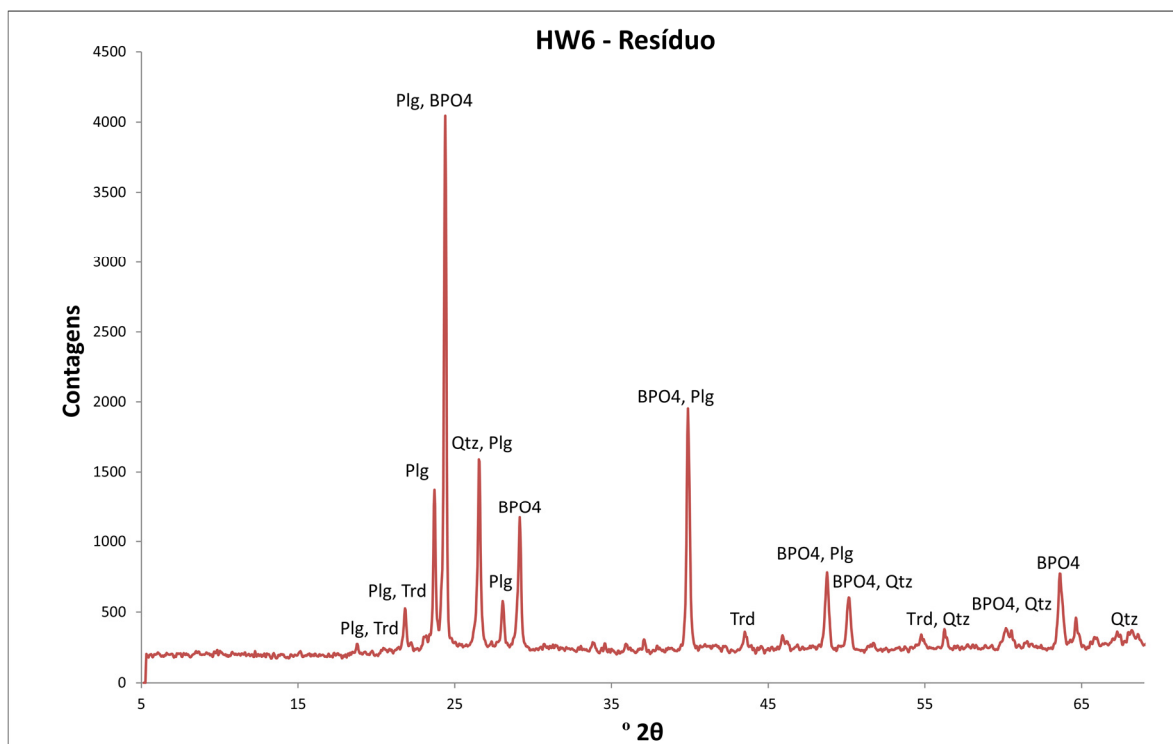
O difractograma desta amostra é bastante parecido com o da amostra HW4 (Fig. 5.27). Não foi analisado com o “software” para identificação dos picos, pois os resultados obtidos em termos da mineralogia e sua proporção seriam semelhantes (piroxena, plagioclase e magnetite). O ensaio com ácido fosfórico levou à produção de um resíduo no qual existe quartzo e plagioclase em pequena quantidade, e apenas uma porção bastante reduzida de tridimite (Fig 5.28).



**Figura 5.26** - Fotografias da amostra HW6 ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: matriz de plagioclases e magnetite, onde são visíveis fenocristais de piroxena. Fotos C e D: fenocristais de plagioclase em matriz de plagioclase e magnetite.



**Figura 5.27** - Comparação entre os difractogramas das três amostras provenientes do Havai.



**Figura 5.28** - Difractograma do resíduo da amostra HW6, após digestão com ácido fosfórico. Plg – Plagioclase; Qtz – quartzo; Trd – tridimite; BPO4 – ortofosfato de boro.

### 5.1.9 - Amostra ISL-RA

#### Síntese petrográfica:

Esta amostra corresponde a areia basáltica, composta por litoclastos de textura cristalina média, estando compostos essencialmente por plagioclase e piroxena, existindo também olivina (Fig. 5.29A e 5.29B). Para além destas partículas, contém também algum vidro vulcânico, devido à origem desta areia em hialoclastitos (Katayama, 1996). O vidro ocorre com o que aparentemente são finos cristais de plagioclase, havendo sinais de alteração do vidro, provavelmente para palagonite (Fig. 5.29C e 5.29D). Há certas zonas da amostra que aparentam ser constituídas por um agregado de plagioclase e piroxena bastante alteradas, possivelmente também em conjunto com vidro vulcânico (Fig. 5.29E e 5.29F).

Com exceção do vidro vulcânico, cujo teor em sílica necessita de ser determinado para poder inferir sobre a sua reatividade, não foi encontrada nenhuma fase de sílica na análise petrográfica.

#### Análise com EPMA/EDS:

Foram analisadas com EPMA os finos cristais de plagioclase que se encontram em conjunto com vidro vulcânico, o qual foi também analisado (Fig. 5.29C e 5.29D). As análises das plagioclases estão apresentadas na Tabela 5.9, embora contenham informação de minerais que a circundam, ou seja, a análise não foi realizada indubitavelmente sobre os cristais selecionados na análise ao microscópio ótico. O vidro analisado revelou ter uma composição próxima da piroxena, e foi analisado como tal (Tabela 5.10). De facto, a análise B pode ser identificada como uma augite o que sugere a formação de alguns cristais, tendo o restante fluido arrefecido mais rapidamente e formado o vidro com esta composição. O conteúdo em sílica do vidro vulcânico observado nas análises é inferior a 51%.

Também se procedeu à análise composicional com EDS da área das Figuras 5.29E e 5.29F, a fim de confirmar a mineralogia. O espectro EDS (Fig. 5.30) permite, com alguma segurança, afirmar a coexistência de vidro vulcânico na associação de plagioclase e piroxena, pelo elevado conteúdo em silício.

**Tabela 5.9** - Análise quantitativa aproximada da composição química de plagioclases, presentes na amostra ISL-RA, em % (p/p)

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
CaO	6,14	13,50	5,16
Na <sub>2</sub> O	3,58	2,81	3,31
SrO	0,00	0,07	0,11
SiO <sub>2</sub>	63,11	52,74	59,97
BaO	0,08	0,00	0,08
MgO	0,22	0,28	0,08
TiO <sub>2</sub>	3,19	0,10	1,89
K <sub>2</sub> O	0,85	0,08	1,05
MnO	0,24	0,07	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,66	29,57	15,69
FeO	9,53	0,98	5,25
Total	101,60	100,20	92,75

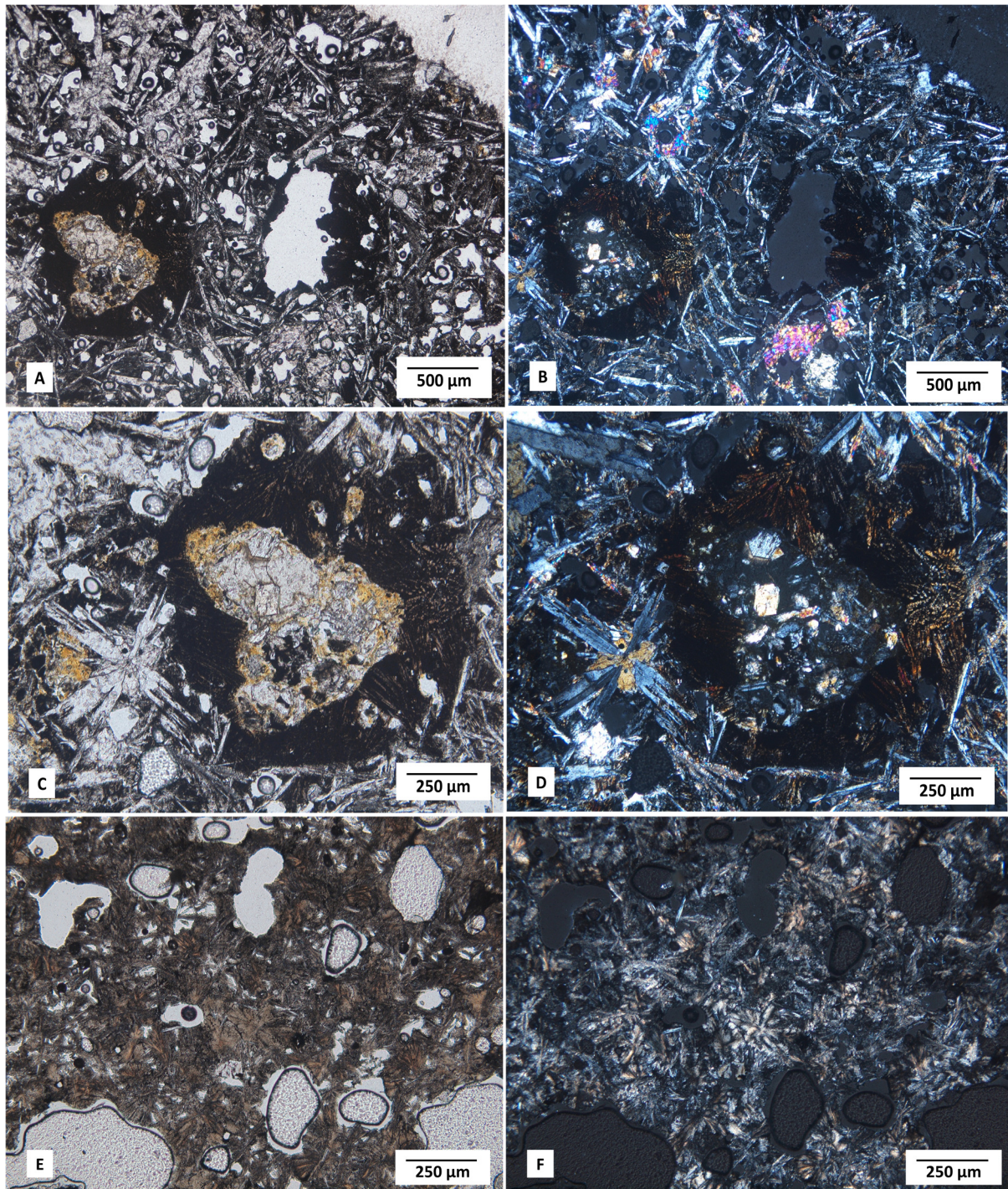


**Tabela 5.10** – Análise quantitativa da composição química de vidro vulcânico, presente na amostra ISL-RA, em % (p/p)

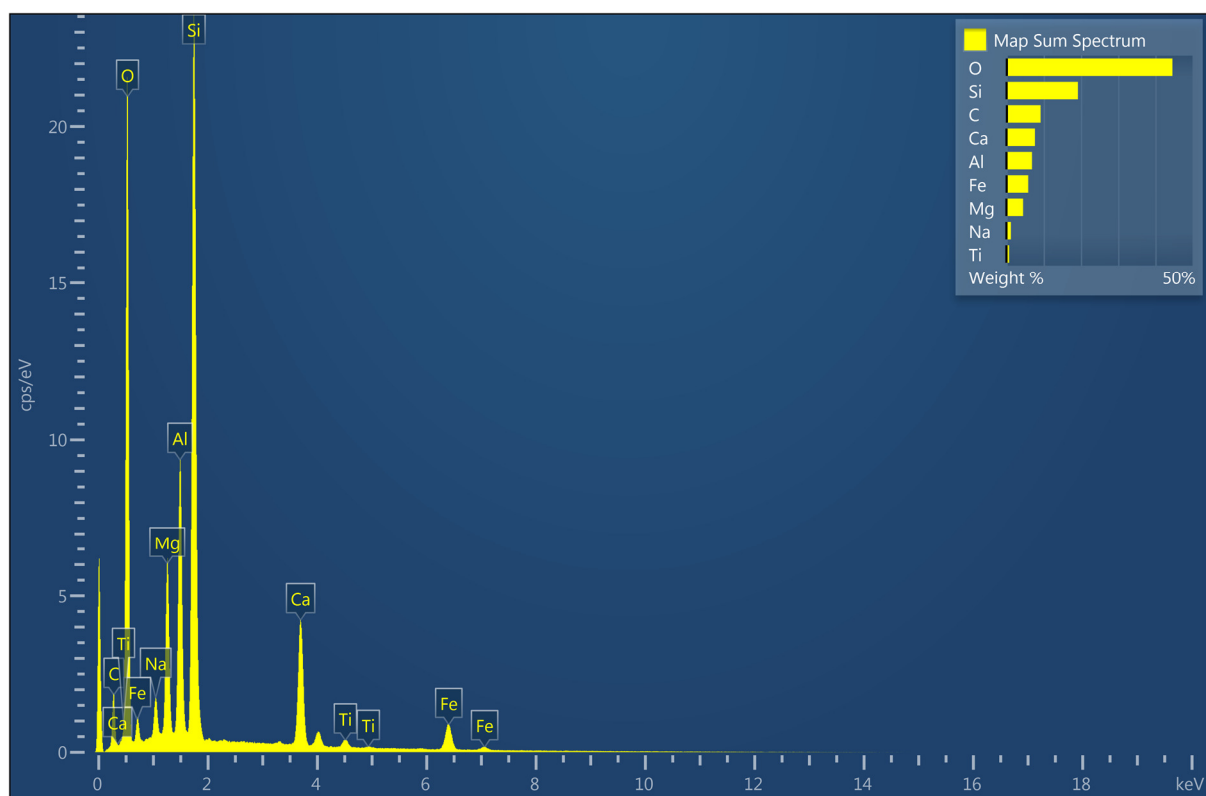
	A	B	C
NiO	0,00	0,03	0,01
F	0,01	0,00	0,09
CaO	10,41	20,23	17,19
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>50,69</b>	<b>44,97</b>	<b>48,85</b>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,24	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,73	0,34	0,55
TiO <sub>2</sub>	3,22	3,55	3,15
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,21	0,13
MnO	0,30	0,31	0,22
MgO	6,47	8,18	6,61
ZnO	0,06	0,00	0,04
FeO	15,96	16,55	12,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,98	4,75	6,94
K <sub>2</sub> O	0,05	0,02	0,53
Total	94,26	99,40	97,40

Difração de raios-X:

Quanto à análise com DRX desta amostra (Fig. 5.31), foi possível identificar piroxena, olivina e plagioclase, para além da magnetite (através da inclinação do difractograma), não havendo no entanto uma curvatura visível que reflita a presença de matéria amorfa, que existe neste caso (vidro vulcânico). O resíduo do ensaio com ácido fosfórico revelou a presença de cristobalite em quantidade vestigial (Fig. 5.32).

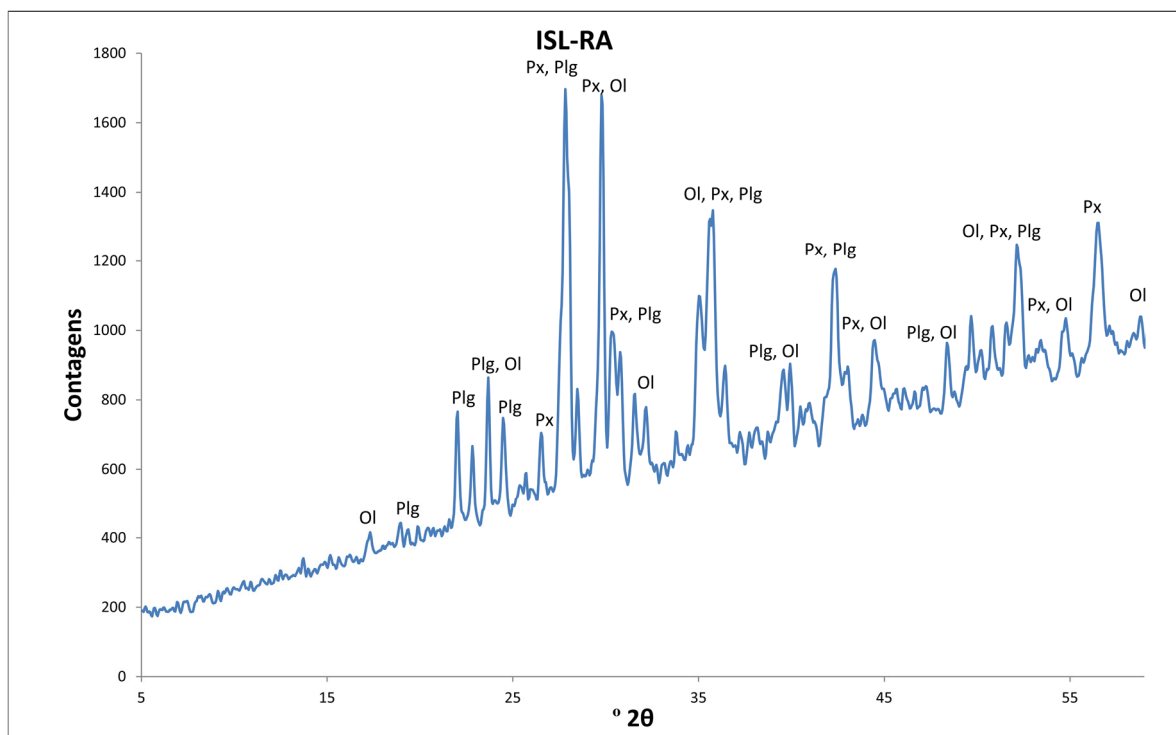


**Figura 5.29** - Fotografias da amostra ISL-RA ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, D e F foram obtidas em nicóis cruzados. Fotos A e B: cristais de plagioclase, olivina e piroxena. Fotos C e D: vidro vulcânico (zona negra) com cristais de plagioclase finos no interior. Fotos E e F: agregado de plagioclase e piroxena.

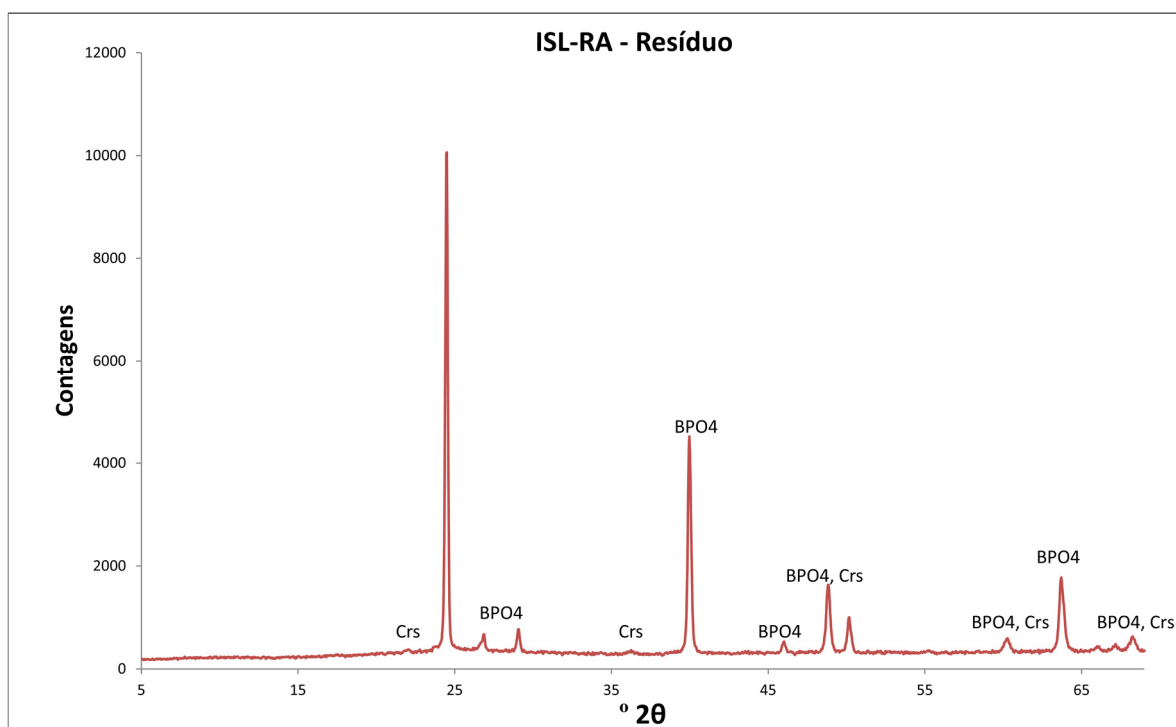


**Figura 5.30** - Espetro EDS da área representada nas Figuras 5.29E e 5.29F, correspondentes a amostra ISL-RA.





**Figura 5.31** - Difractograma da amostra ISL-RA. Plg – plagioclase; Ol – olivina; Px –piroxena.



**Figura 5.32** - Difractograma do resíduo da amostra ISL-RA, após digestão com ácido fosfórico. Crs – cristobalite; BPO4 – ortofosfato de boro.

### 5.1.10 - Amostra ISL-HV

#### Síntese petrográfica:

Esta areia é composta por grãos de natureza bastante diversa, existindo litoclastos que podem variar tanto na mineralogia como no estado de alteração. Não existe predomínio claro por parte de um ou mais tipos litológicos, que compreendem os seguintes:

- a) Maioritariamente compostos por grãos de quartzo, havendo também outros cristais menos abundantes de anfíbola e biotite. Para além destes, também se pode observar um pouco de quartzo criptocristalino (Fig. 5.33A).
- b) Clastos compostos por uma mistura de cristais de quartzo e vidro vulcânico, de cor acastanhada (Fig. 5.33B).
- c) Clastos compostos exclusivamente por plagioclase e piroxena, associadas a cristais de magnetite. Pode ser encontrado algum quartzo, mas numa quantidade muito reduzida. Para além destes minerais, ainda existe algum vidro vulcânico intersticial (Fig. 5.33C e 5.33D).
- d) Clastos de coloração castanha, compostos essencialmente por vidro vulcânico, que aparenta estar alterado. Existem ainda abundantes cristais de plagioclase, em que muitos deles se apresentam sob a forma de cristais finos e alongados, assim como cristais de olivina, acessória (Fig. 5.33E).
- e) Os litoclastos em questão provêm de um tufo, de textura muito fina, que contém grãos de quartzo a coexistir com óxidos de ferro e palagonite (Fig. 5.33F).
- f) Este clasto aparenta ser um conjunto de cristais de zeólito, não podendo no entanto ser confirmado apenas com a observação petrográfica. Além disso, também estão presentes aglomerados de plagioclase com piroxena, com alguns óxidos de ferro, vidro e palagonite (Fig. 5.34A).
- g) Neste tipo de clastos a mineralogia é dominada por vidro vulcânico escuro, contendo cristais de plagioclase numa massa vítrea. Este clasto aparenta provir de uma rocha que terá sido afetada por uma fracturação tardia, em que as fracturas estão preenchidas por cristais de quartzo (Fig. 5.34B).
- h) Clasto de palagonite, contendo um aglomerado de cristais de plagioclase no seu interior, assim como um pouco de clorite, também ela em pequenos aglomerados, substituindo o mineral primário (Fig. 5.34C).
- i) Estes clastos apresentam-se como uma massa vítrea, na sua grande maioria a alterar para palagonite, contendo alguns cristais de plagioclase no seu interior. Observa-se também uma grande quantidade de aglomerados de clorite (Fig. 5.34D).
- j) Nesta tipologia de clastos, pode observar-se uma associação mineral que contém bastantes carbonatos, em conjunto com clorite, assim como epídoto. Está ainda presente algum quartzo criptocristalino. Os clastos são também ricos em óxidos de ferro e em plagioclase. Devido a esta associação mineral, é possível afirmar que esta é uma rocha vulcânica rica em cálcio, que sofreu intensa alteração, dado que todos os minerais observados são secundários, com excepção da plagioclase (Fig. 5.34E).
- k) Por fim, nos últimos clastos que foram estudados nas lâminas polidas, pode-se observar uma clara predominância de carbonatos, em conjunto com vidro basáltico, havendo pequenos aglomerados de quartzo, para além de alguma calcedónia estar presente em casos pontuais (Fig. 5.34F).

Esta amostra apresenta várias fases de sílica, sendo elas quartzo microcristalino e criptocristalino, calcedónia e vidro, vulcânico. Para além disso, foram também identificados zeólitos, que podem

libertar álcalis para o betão, providenciando assim um dos reagentes necessários para as RAS (Çavdar & Yetgin, 2007)

#### Análise com EPMA:

Nesta amostra procedeu-se à análise quantitativa de vidro vulcânico, plagioclase e do zeólito que se encontra na Figura 5.34A. As análises revelaram que o vidro vulcânico desta amostra tem sempre um conteúdo inferior a 50% (Tabela 5.11). As plagioclases demonstraram, pela sua composição, conter teor elevado em cálcio, comparativamente ao sódio (Tabela 5.12). Por último, confirmou-se que a composição do mineral na Figura 5.34A é compatível com um zeólito (Tabela 5.13).

**Tabela 5.11** - Análise quantitativa da composição química de vidro vulcânico, presente na amostra ISL-HV, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
CaO	12,00	9,47	13,35	10,74	8,01	9,11
F	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>46,98</b>	<b>46,33</b>	<b>49,17</b>	<b>36,80</b>	<b>45,89</b>	<b>48,37</b>
Rb <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	2,05	2,94	1,20	3,96	1,80	3,01
Na <sub>2</sub> O	1,84	1,24	1,48	0,92	1,65	0,70
Cl	0,00	0,01	0,01	0,09	0,02	0,02
K <sub>2</sub> O	0,14	0,11	0,07	0,31	0,12	0,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,09	0,12	0,07	0,08	0,09
MgO	7,93	7,08	9,01	7,19	7,48	8,03
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
MnO	0,20	0,28	0,17	0,32	0,15	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,20	12,69	14,63	6,51	14,14	11,49
NiO	0,01	0,03	0,04	0,01	0,01	0,04
FeO	11,86	13,91	9,43	15,26	14,08	14,38
Total	96,33	94,21	98,70	82,18	93,46	95,63

**Tabela 5.12** - Análise quantitativa aproximada da composição química de plagioclases, presentes na amostra ISL-HV, em % (p/p).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
CaO	14,71	14,76	14,43
Na <sub>2</sub> O	2,01	1,85	2,07
SrO	0,02	0,00	0,03
SiO <sub>2</sub>	49,68	49,17	49,73
BaO	0,02	0,03	0,04
MgO	0,23	1,46	0,50
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,35	0,08
K <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,02
MnO	0,00	0,09	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,99	26,40	24,83
FeO	0,74	3,03	2,97
Total	98,49	97,15	94,74

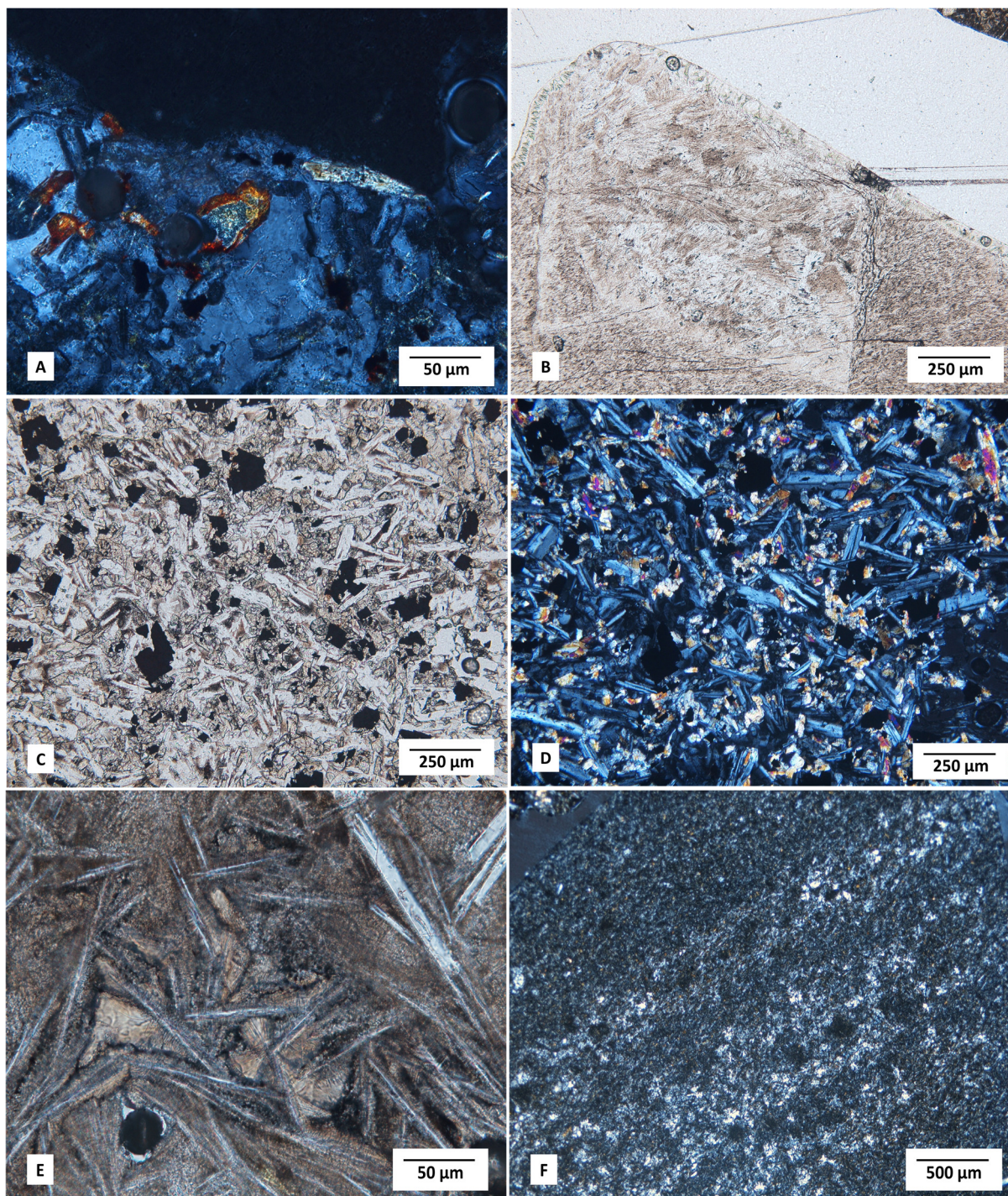
**Tabela 5.13** - Análise quantitativa da composição química compatível com zeólito, presente na amostra ISL-HV, em % (p/p)

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
CaO	10,93	10,94	11,03	10,69	10,90
F	0,00	0,11	0,10	0,44	0,00
SiO <sub>2</sub>	42,10	42,22	41,97	41,37	43,36
Rb <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,00	0,03	0,06	0,02
Na <sub>2</sub> O	2,82	3,54	3,96	3,74	3,43
Cl	0,02	0,08	0,01	0,00	0,03
K <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,00	0,17	0,04	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
BaO	0,11	0,05	0,00	0,00	0,11
MnO	0,00	0,07	0,05	0,00	0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,71	25,66	26,39	26,22	25,25
NiO	0,00	0,11	0,05	0,00	0,13
FeO	0,16	0,06	0,00	0,00	0,00
Total	82,99	82,85	83,76	82,60	83,31

#### Difração de raios-X:

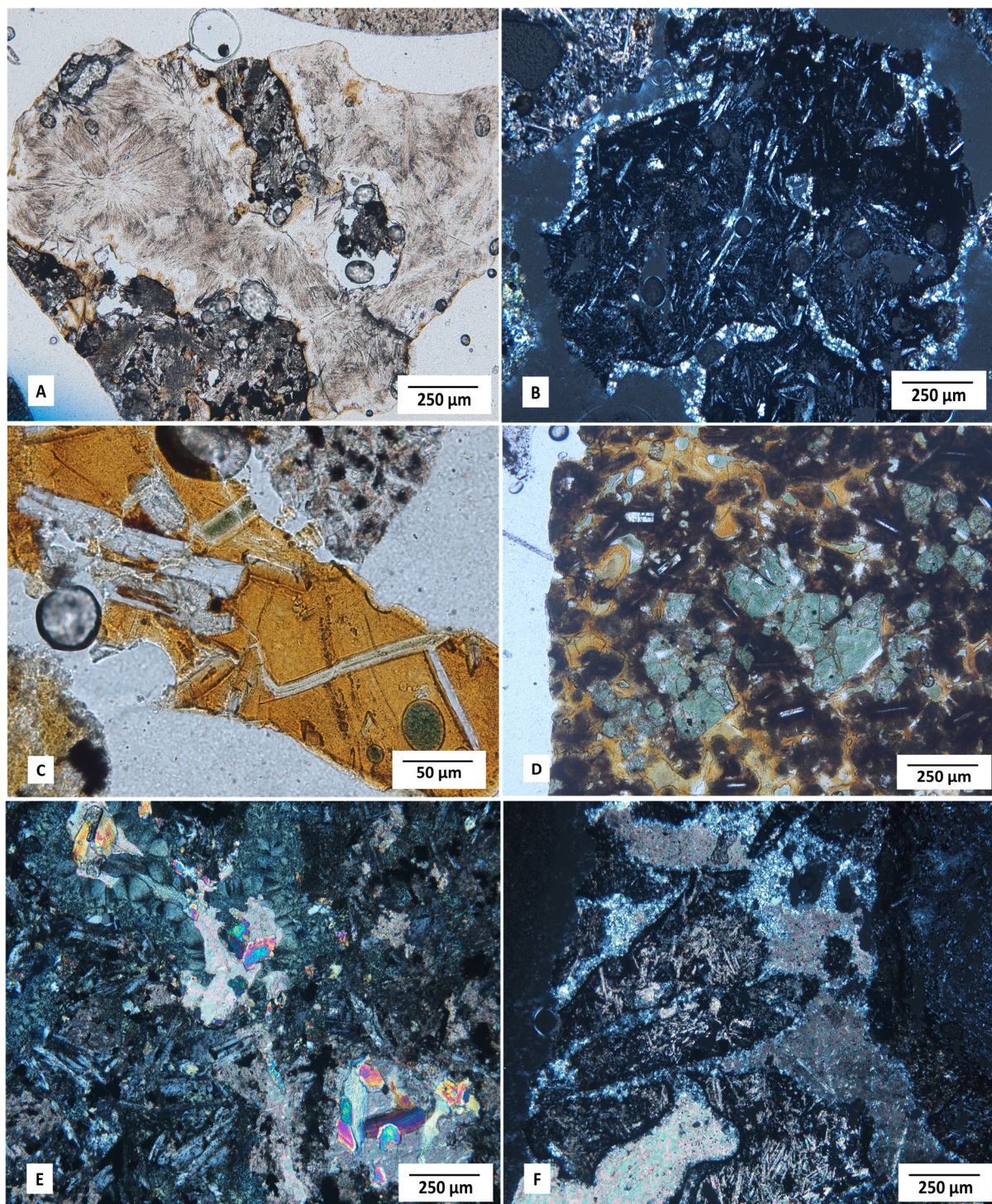
Apesar da grande variedade de minerais que se encontra nesta areia, quando analisado o difractograma da amostra, apenas foi possível identificar plagioclase e piroxena, os minerais mais abundantes, assim como a presença de magnetite (Fig. 5.35). Quando dissolvidos os óxidos e silicatos da amostra, a análise com DRX permitiu identificar quartzo em abundância no respetivo resíduo, e também uma quantidade muito pequena de cristobalite (Fig. 5.36). A ligeira curvatura entre ao 15° e os 35° do ângulo 2θ indica também a presença de uma fase amorfa, provavelmente o vidro que foi observado na análise petrográfica.





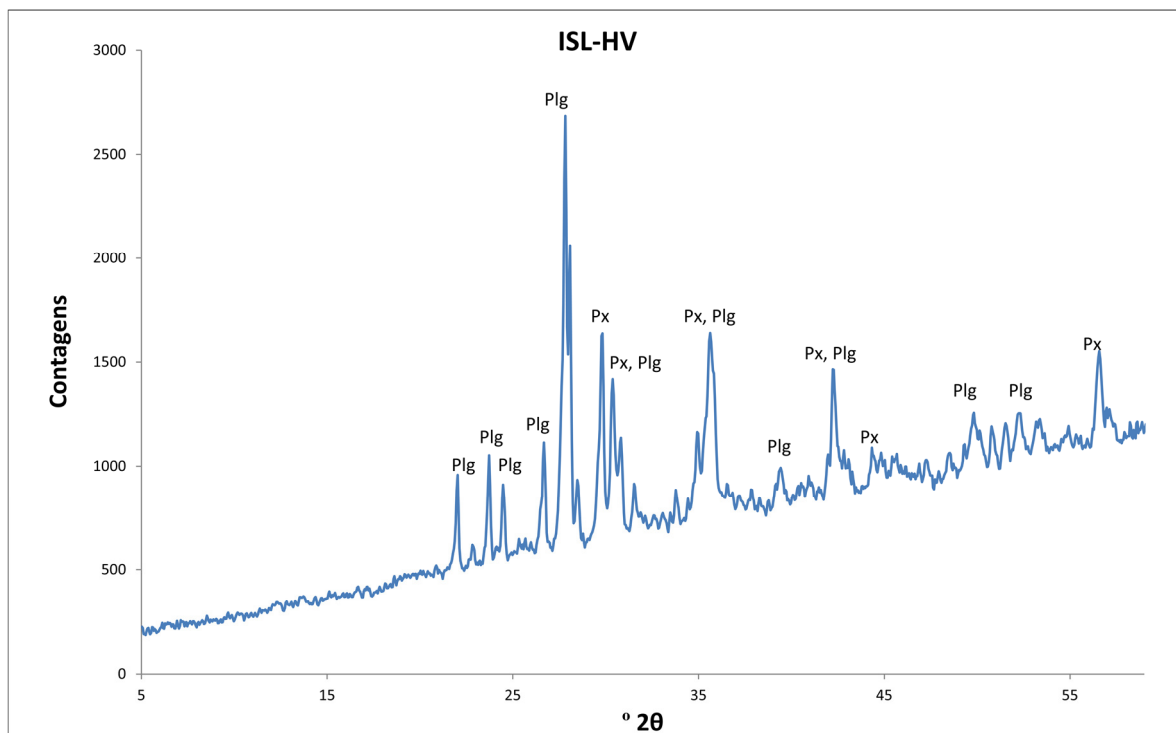
**Figura 5.33** - Fotografias da amostra ISL-HV ao microscópio ótico de transmissão. As fotos A, D e F foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: biotite/anfíbolos, num agregado de grãos de quartzo. No centro, rodeado por biotite, aparenta estar presente quartzo criptocristalino. Foto B: quartzo (incolor) e vidro vulcânico (castanho). Fotos C e D: associação mineralógica de plagioclase, piroxena e magnetite, em conjunto com o que aparenta ser vidro vulcânico intersticial (acastanhado com nicóis paralelos e isótropo com nicóis cruzados). Foto E: cristais de plagioclase e vidro vulcânico. Foto F: tufo vulcânico com quartzo, vidro e óxidos de ferro.



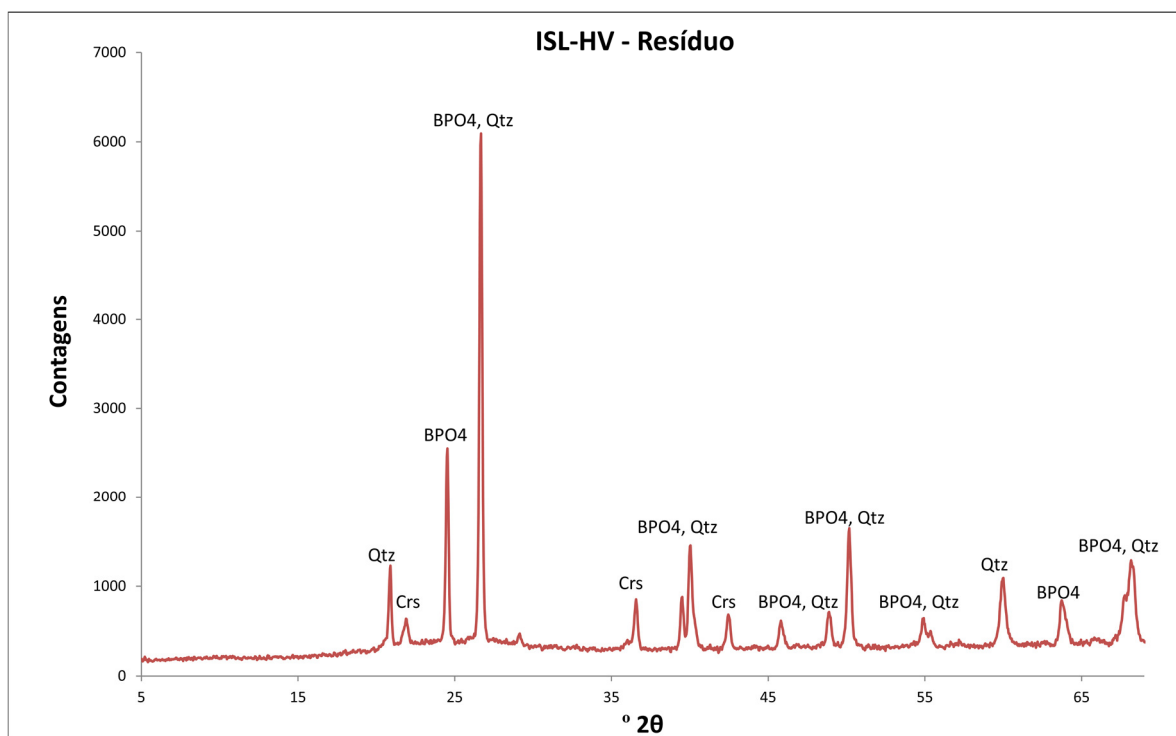


**Figura 5.34** - Fotografias da amostra ISL-HV ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B, E e F foram obtidas em nicóis cruzados. Foto A: zeólito associado a piroxena, plagioclase e óxidos de ferro, assim como a algum vidro vulcânico. Foto B: cristais de plagioclase em vidro vulcânico (isótropo), com cristais de quartzo a preencherem o que aparenta ser fraturas tardias. Foto C: palagonite (amarelo) com cristais de plagioclase no seu interior (incolors), e também com pequenos aglomerados de clorite (verde). Foto D: vidro vulcânico a sofrer alteração (castanho/amarelo), com cristais de plagioclase (incolor) e aglomerados de clorite (verde). Foto E: associação mineralógica de carbonatos (tintas de interferências de ordens altas), epidoto (tintas de interferência azuis/rosa), clorite (tintas de interferência verde/azul anômalas) e cristais alongados de plagioclase. Foto F: carbonatos (tintas de interferência de ordem superior) em conjunto com vidro vulcânico (isótropo) e calcedónia (aglomerados de cristais com tintas de interferência brancas de 1ª ordem).





**Figura 5.35** - Difratograma da amostra ISL-HV. Plg – plagioclase; Px – piroxena.



**Figura 5.36** - Difratograma do resíduo da amostra ISL-HV, após digestão com ácido fosfórico.; Crs – cristobalite; Qtz – quartzo; BPO4 – ortofosfato de boro.

### 5.1.11 - Amostra ISL-TOL

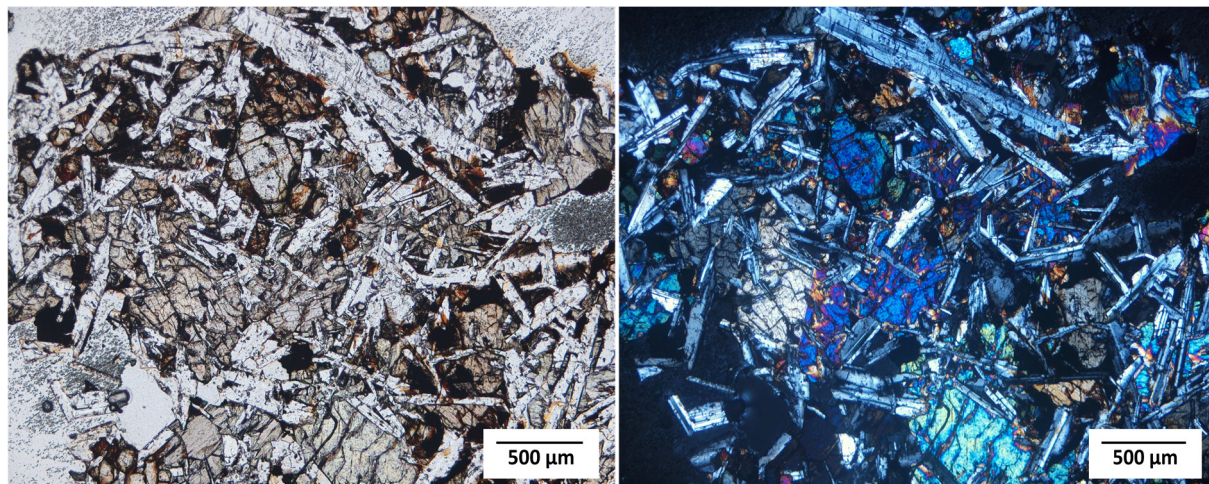
#### Síntese petrográfica:

A amostra é um toleíto olivínico de textura fanerítica, cuja mineralogia é constituída essencialmente por plagioclase e piroxena, existindo alguns cristais de olivina, assim como magnetite. No geral, a amostra aparenta uma distribuição aleatória dos cristais, tendo as plagioclases hábito sub-euédrico, enquanto os restantes cristais são anédricos (Fig. 5.37).

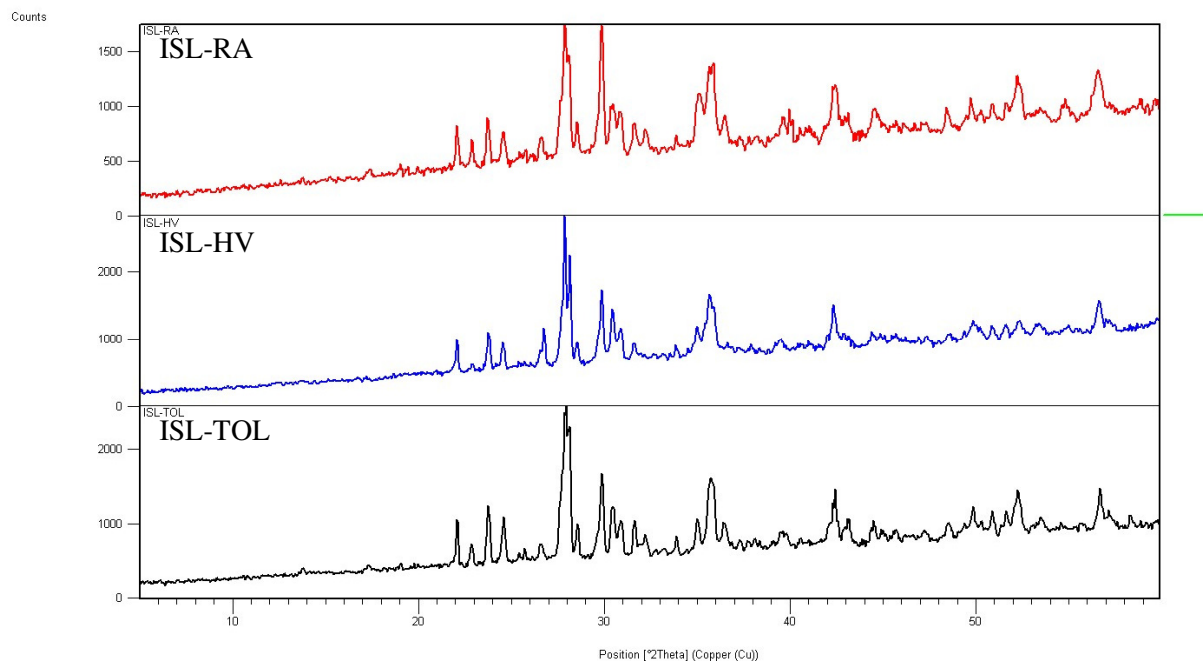
Esta amostra não contém fases de sílica visíveis ao microscópio petrográfico.

#### Difração de raios-X:

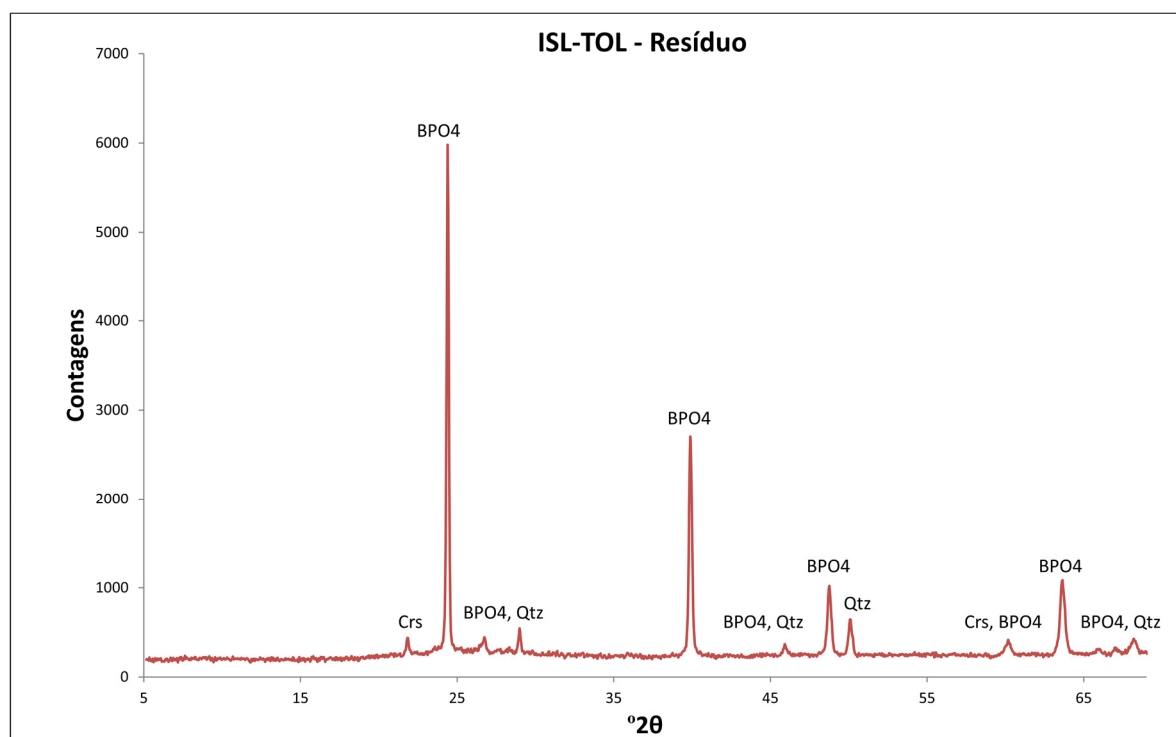
O difractograma desta amostra é bastante semelhante às outras duas amostras da Islândia, não tendo sido identificados os picos através do “software”. No entanto, é possível deduzir pela comparação entre os picos dos 3 difractogramas, que esta amostra contém também plagioclase, piroxena e magnetite, assim como olivina, mas numa proporção menor que na amostra ISL-RA (Fig. 5.38). A análise do resíduo produzido durante o ensaio de digestão com ácido fosfórico resultou na identificação de 2 fases minerais, que apenas se encontram em quantidade vestigial, sendo estas quartzo e cristobalite (Fig. 5.39).



**Figura 5.37** – Fotografia da amostra ISL-TOL ao microscópio ótico de transmissão, em nicóis paralelos (direita) e nicóis cruzados (esquerda). A foto representa um toleíto olivínico, constituído por cristais de plagioclase, piroxena e olivina.



**Figura 5.38** - Comparação entre os difractogramas das três amostras provenientes da Islândia.



**Figura 5.39** - Difractograma do resíduo da amostra ISL-TOL, após digestão com ácido fosfórico. Qtz – quartzo; Crs – cristobalite; BPO4 – ortofosfato de boro.



### 5.1.12 - Amostra RLM

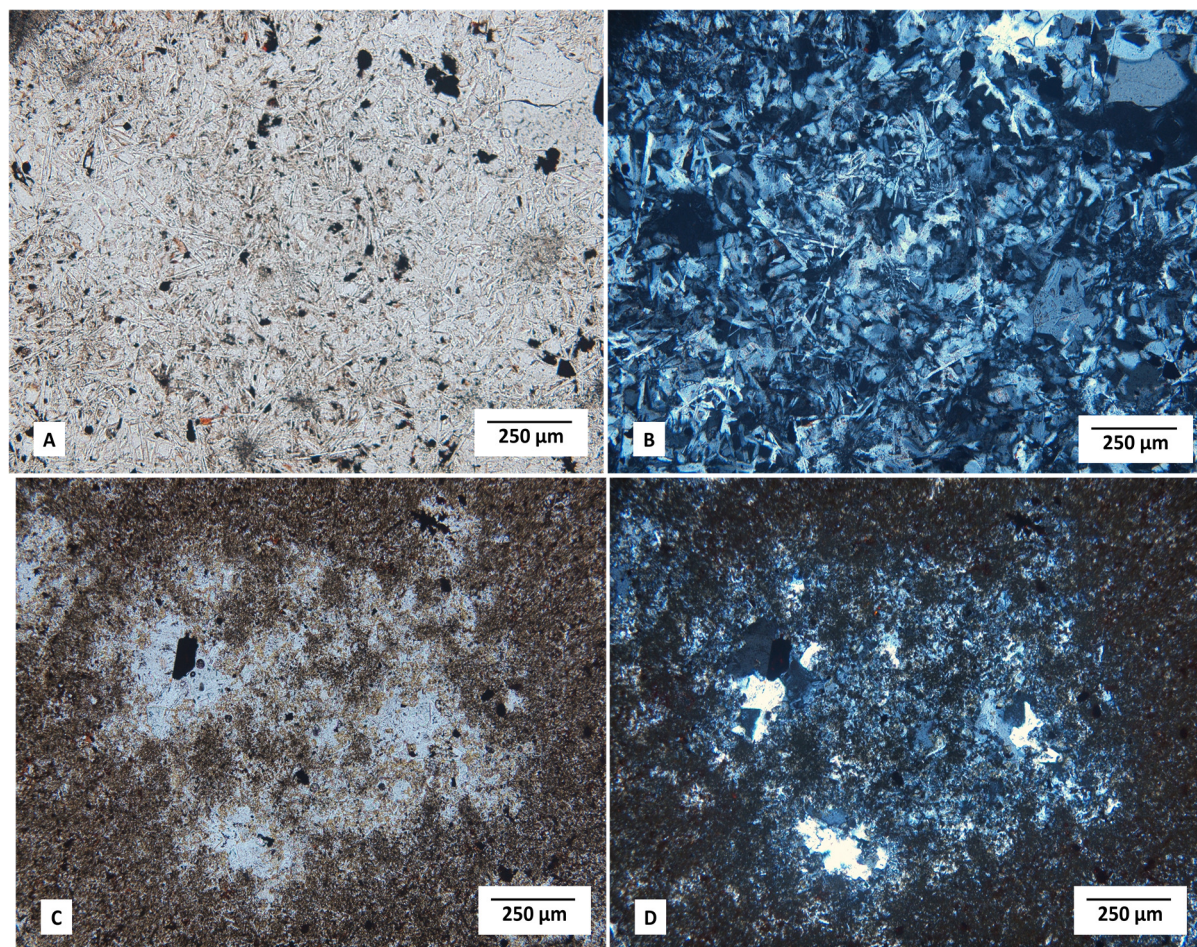
#### Síntese petrográfica:

Este agregado é de natureza riolítica, cuja textura é afanítica, com cristais de dimensões bastante pequenas. Quanto à mineralogia, a rocha é essencialmente constituída por quartzo (em maior quantidade) e feldspato, estando também presentes óxidos de ferro e tridimite em bastante quantidade, ocorrendo esta sob a forma de cristais aciculares entre os cristais de quartzo (Fig. 5.40). Devido à textura bastante fina é difícil distinguir o feldspato do quartzo, havendo no entanto certas zonas em que os grãos de quartzo são bastante mais grosseiros e que coexistem com tridimites também de maior dimensão.

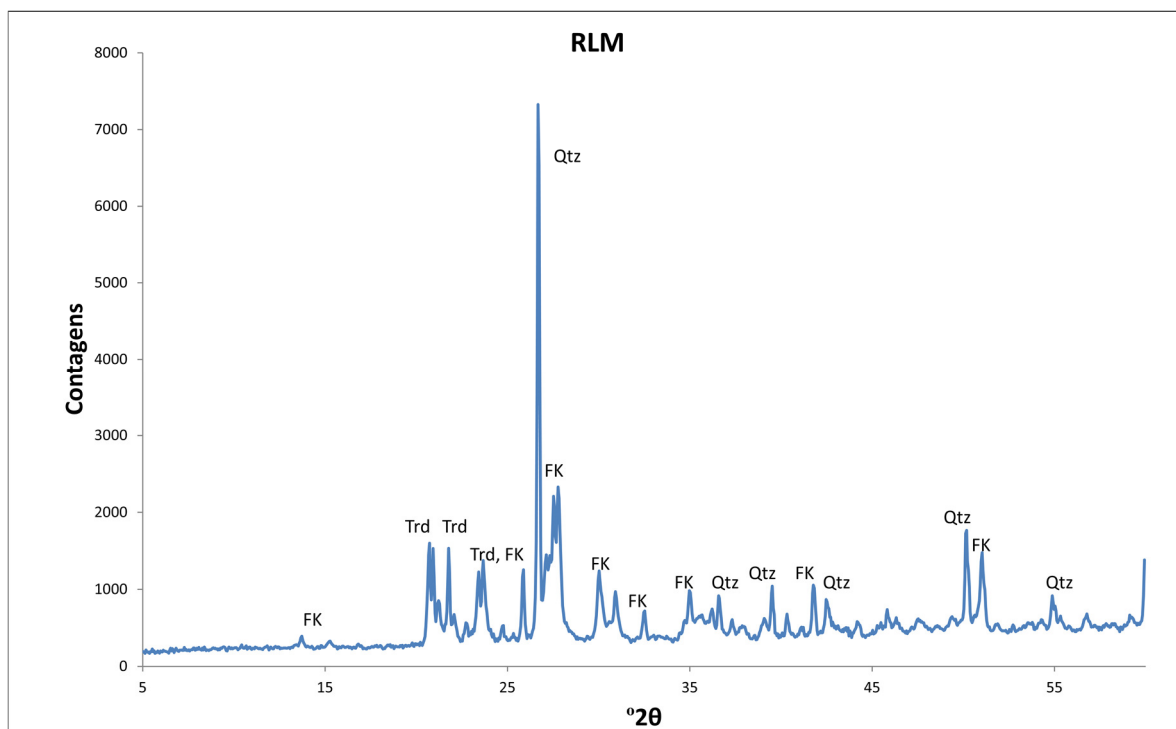
Resumindo, as fases de sílica aqui encontradas foram quartzo, cristalino e microcristalino, e tridimite, sendo o quartzo criptocristalino e a tridimite formas de sílica reativas. Não foram detetados outros minerais que possam causar danos no betão.

#### Difração de raios-X:

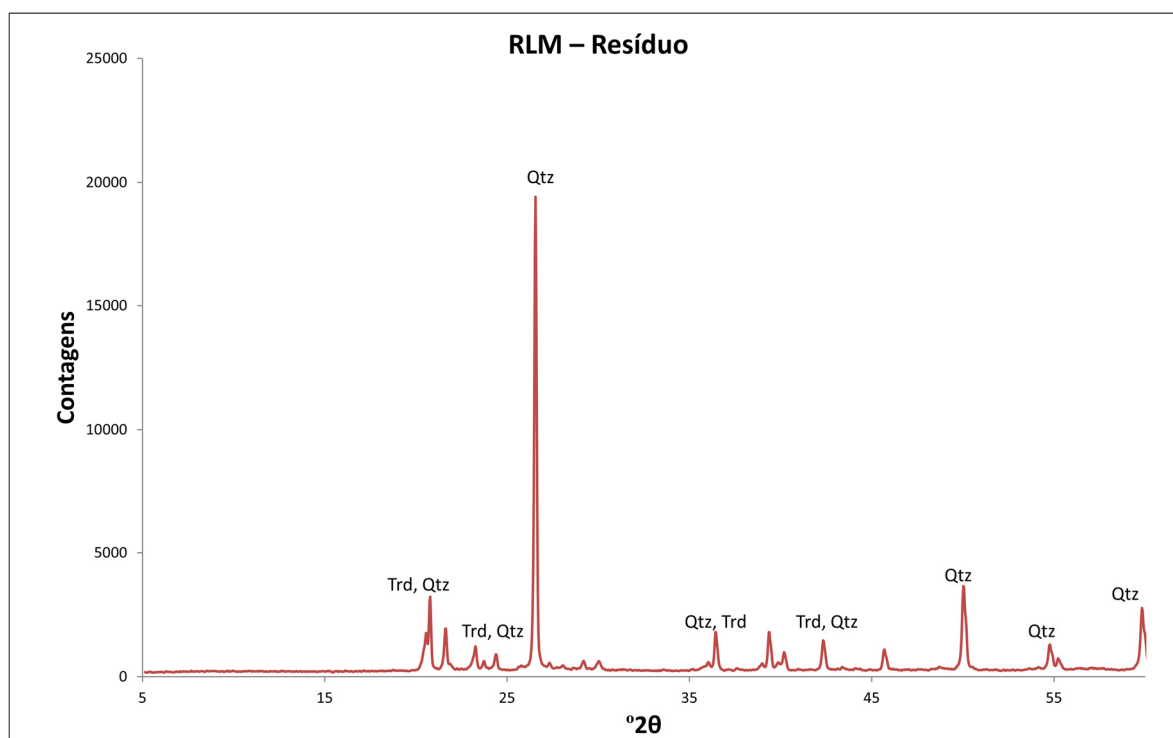
O difractograma desta amostra (Fig.5.41) revelou apenas os minerais que foram identificados na análise petrográfica (quartzo, tridimite e feldspato). Quanto à análise do resíduo produzido no ensaio do ácido fosfórico (Fig. 5.42), os feldspatos foram totalmente dissolvidos, restando apenas as fases de sílica (quartzo e tridimite).



**Figura 5.40** - Fotografias da amostra RLM ao microscópio ótico de transmissão. As fotos B e D foram obtidos em nicóis cruzados. Fotos A e B: aglomerado de quartzo e tridimite. Os cristais de tridimite apresentam-se sob a forma de finas agulhas. Fotos C e D: Lâmina delgada corada com cobalto-nitrito, que cora os feldspatos com um tom amarelado (em nicóis paralelos), permitindo distingui-los com maior facilidade do quartzo.



**Figura 5.41** - Difratograma do resíduo da amostra RLM. FK – feldspato potássico; Trd – tridimite; Qtz – quartzo.



**Figura 5.42** - Difratograma do resíduo da amostra RLM, após digestão com ácido fosfórico. Trd – tridimite; Qtz – quartzo.

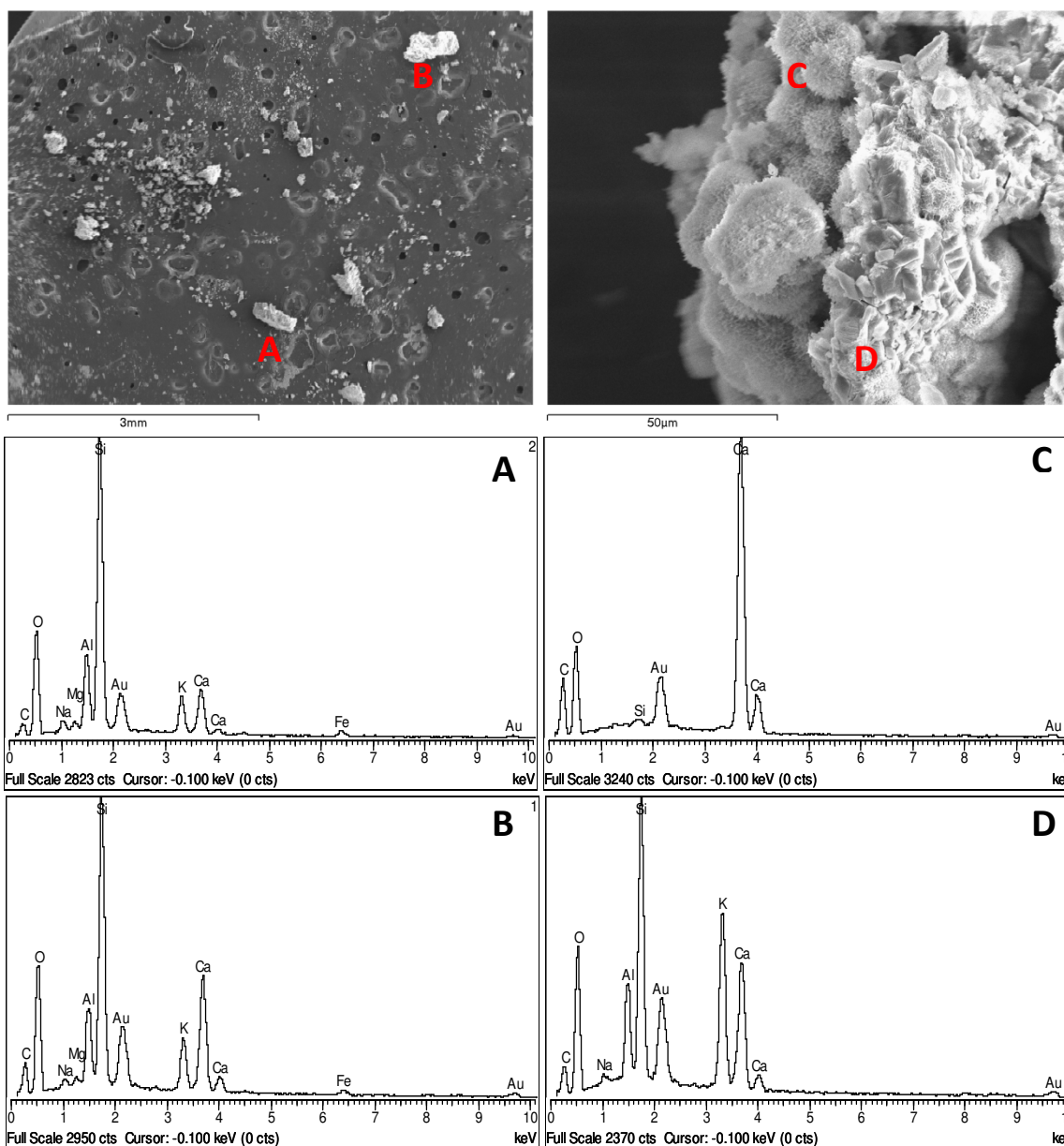
## **5.2 - Gel Pat Test (GPT)**

O ensaio do GPT foi realizado durante três meses, após os quais as amostras foram retiradas da solução alcalina, tendo sido observada a formação de pequenas gotículas nas superfícies dos prismas de betão. Estas apresentam-se sob a forma de um ponteadado branco disseminado pelas faces do prisma, havendo no entanto certos grãos de agregados que apresentavam uma maior concentração destes produtos. Face a este padrão de formação de produtos, existe a possibilidade de os produtos se terem formado apenas localmente onde se encontram fases de sílica, e não de um modo mais uniforme, como acontece em rochas mais ricas em sílica, como é o caso dos chertes (Villeneuve, 2011). Os produtos foram então recolhidos da face dos prismas e analisados com MEV-EDS, utilizando um revestimento com ouro, razão pela qual aparecem picos correspondentes a este elemento nos espectros, o qual não existe nos produtos analisados.

### **5.2.1 - Amostra ESK1**

Nesta amostra, procedeu-se à análise de partículas dos produtos formados, estando os resultados apresentados na Figura 28. Nos espectros A e B, a composição do produto é muito semelhante, sendo os dois elementos principais o silício (Si) e o oxigénio (O), seguidos pelo alumínio (Al), Cálcio (Ca) e potássio (K), tendo apenas o espectro B um pouco mais de Ca. Há também vestígios de magnésio (Mg) e sódio (Na) nestes produtos. O espectro C aparenta corresponder a calcite, dado que os elementos constituintes são o Ca, o carbono (C) e o O. O espectro D resultou na identificação dos mesmos elementos dos espectros A e B, mas com maior quantidade de K e Ca.

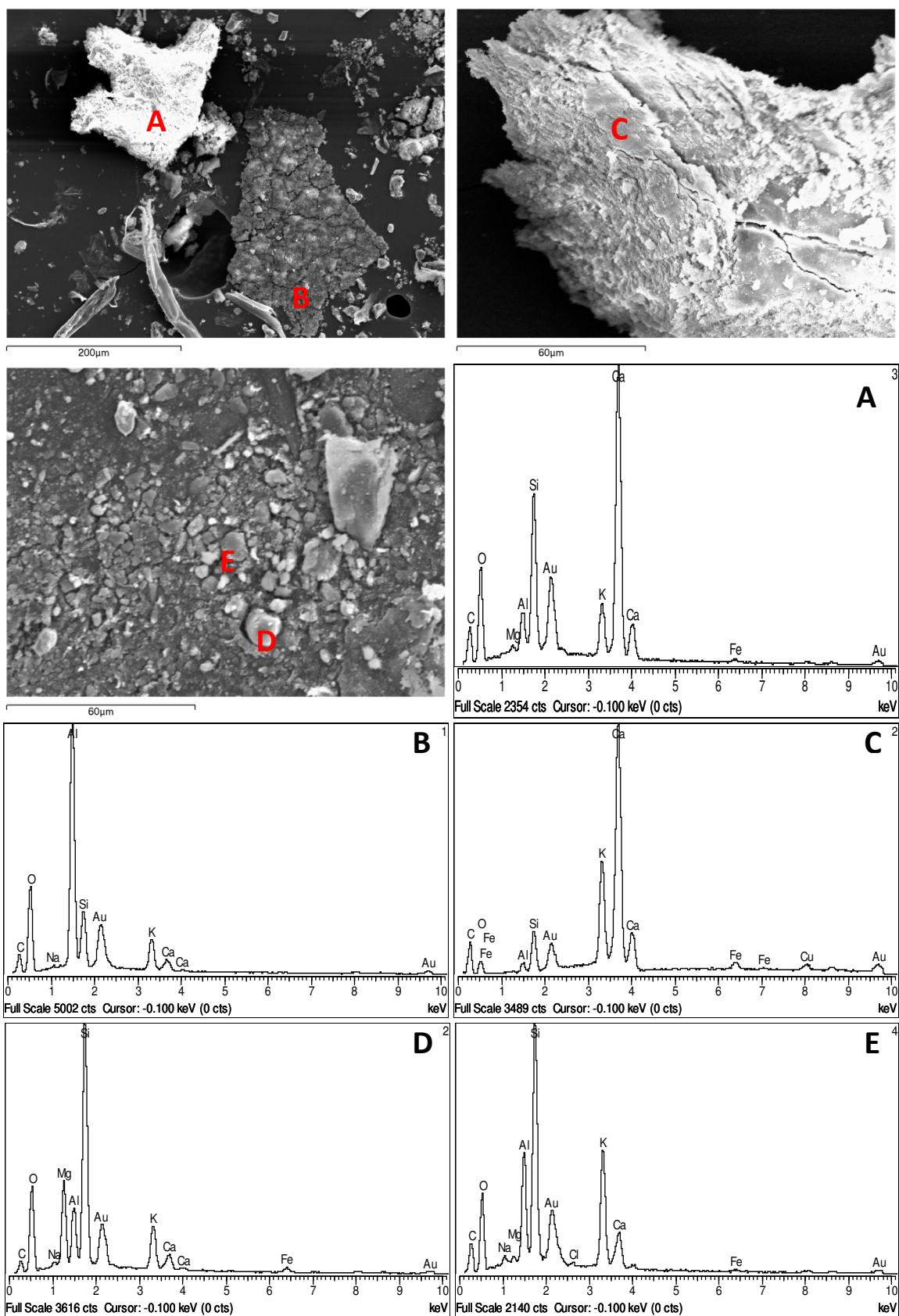




**Figura 5.43** – Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra ESK1, durante o GPT.

### 5.2.2 - Amostra SMA2

Nesta amostra realizaram-se 5 análises, que podem ser divididas em três grupos. Os espectros A e C revelaram conter alto teor em Ca, contendo também Si, K e O. A diferença entre estas duas análises está na relação Si/K, havendo mais Si que K no espectro A e vice-versa no espectro B. Os espectros D e E têm alto teor de Si, contendo também Mg, Al, K, Ca e O, em que o espectro D é mais rico em Mg que o E, que por sua vez tem mais Al e K. O espectro B é bastante rico em Al, contendo ainda Si, O, K e pequenas quantidades de Ca.



**Figura 5.44** - Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra SMA2, durante o GPT.

### 5.2.3 - Amostra SMG4

Das quatro análises realizadas aos produtos formados nesta amostra, duas delas, a A e a D, produziram resultados semelhantes, com alto teor de Si e com K, Al e O na sua composição, contendo também em quantidades mais baixas Ca e Mg. O espectro B mostrou uma composição em que o K é o elemento em maior quantidade, existindo apenas mais um pouco de O e C. Quanto ao espectro C, é evidente uma predominância do Si, acompanhado de K, Al e O, e também com um pouco de Ca, Mg e Na.

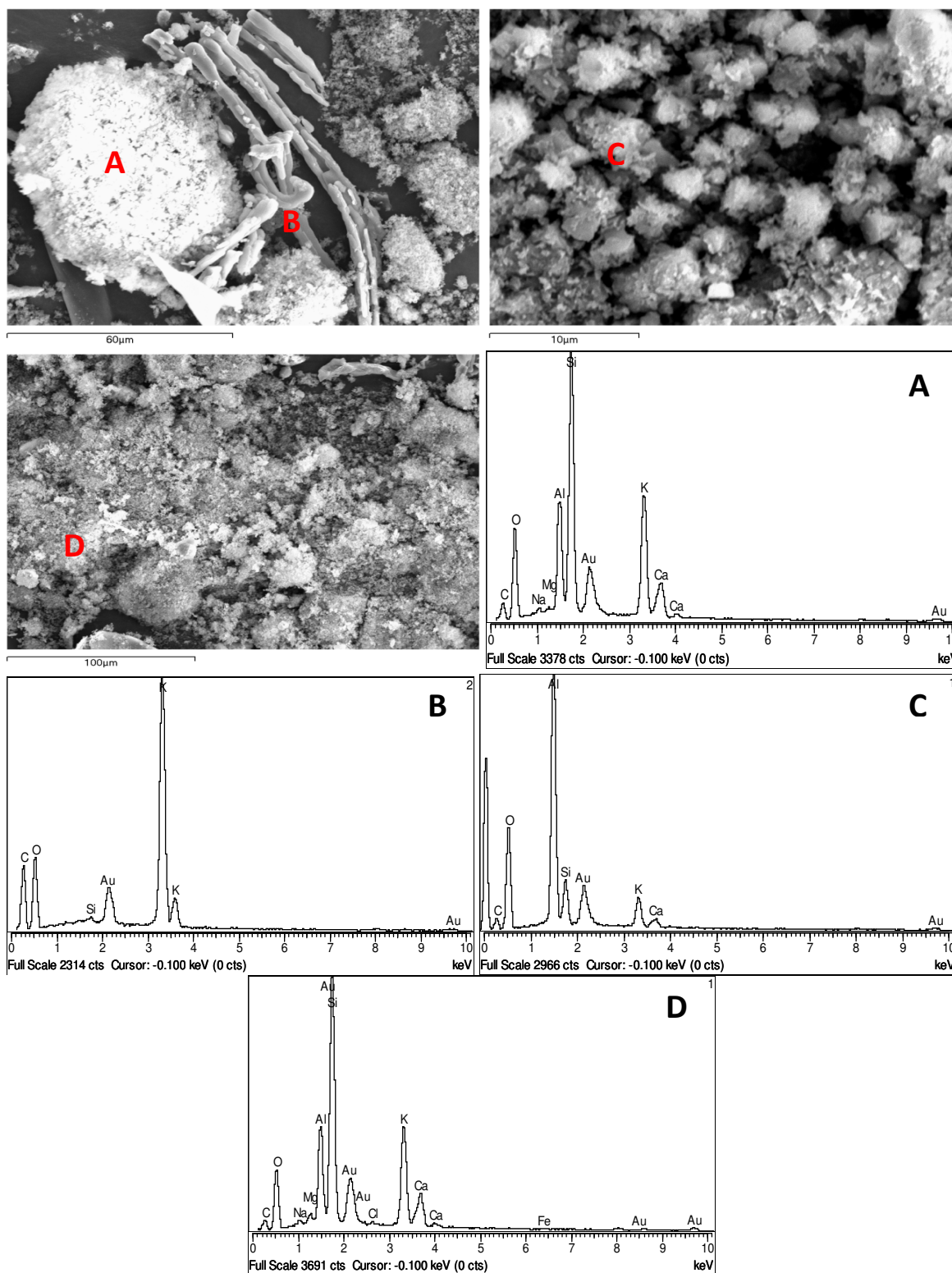
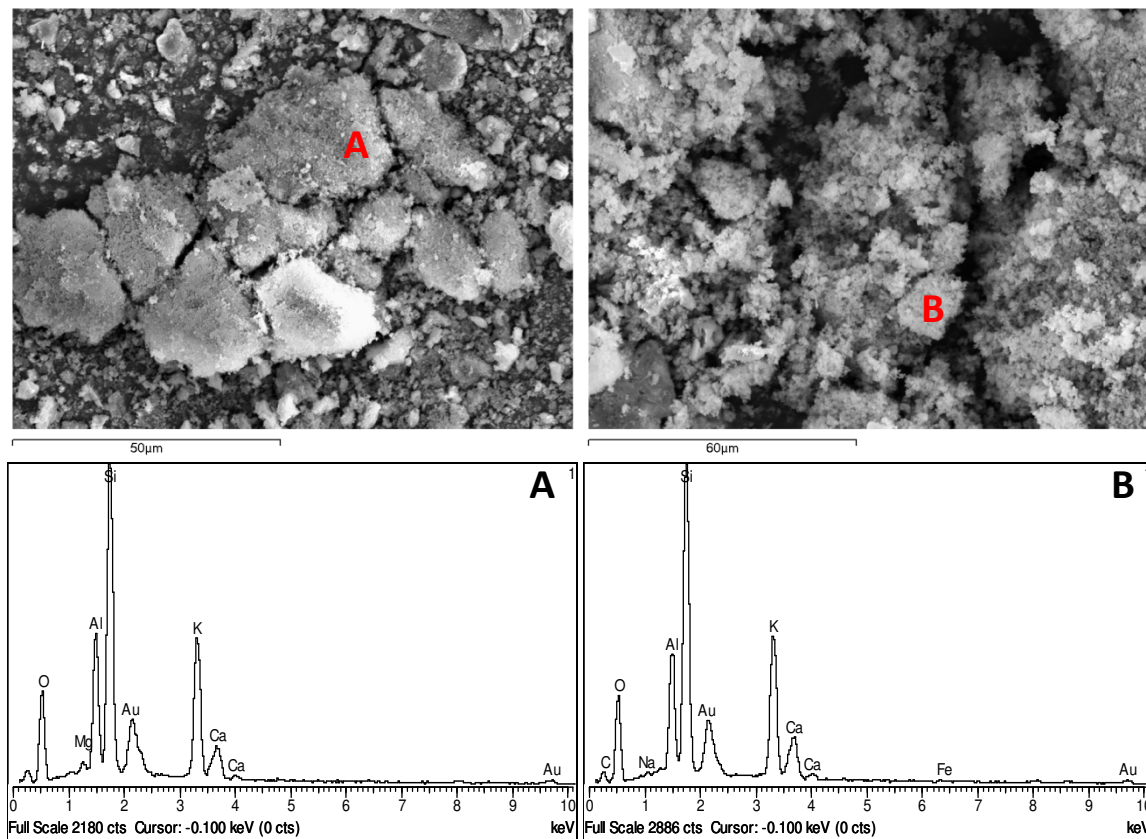


Figura 5.45 - Espectros da análise elemental qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra SMG4, durante o GPT.

### 5.2.4 - Amostra T1

Os espectros desta amostra deram resultados iguais nos dois locais analisados, sendo o produto das reações ocorridas durante o ensaio do Gel Pat bastante uniforme visualmente, quando observado ao MEV. Os resultados das análises indicam alto teor em Si dos produtos, que também contém Al, K e O, com um pouco de Ca e Mg.

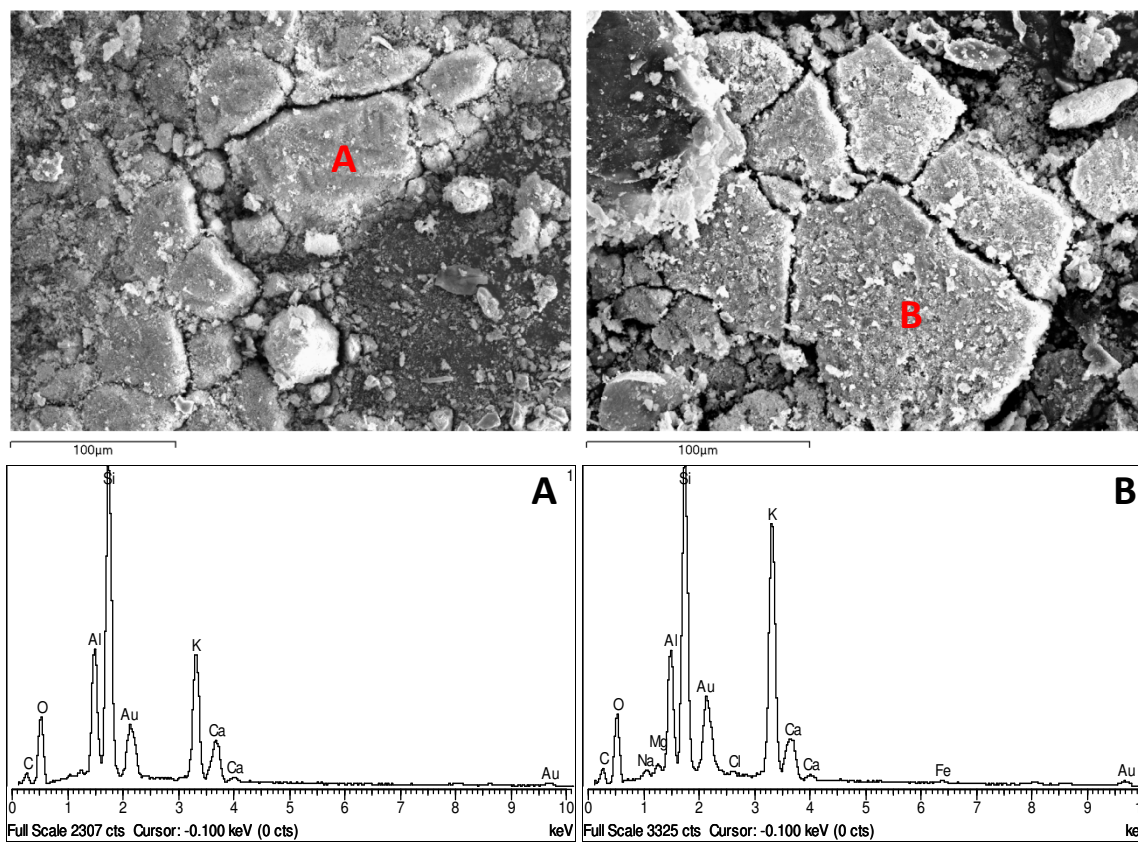


**Figura 5.46** - Espectros da análise elemental qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra T1, durante o GPT.



### 5.2.5 - Amostra T4

Os dois espectros desta amostra são semelhantes às duas realizadas na amostra T1, sendo a única diferença o espectro B, que para além do alto teor em Si, contém também teor alto de K. De resto, possui os mesmos elementos nas mesmas quantidades relativas (Al, O, Ca, Mg).



**Figura 5.47** - Espectros da análise elementar qualitativa com EDS dos produtos formados na amostra T4, durante o GPT.

## 6 - DISCUSSÃO

### 6.1 - Metodologias

#### 6.1.1 - Petrografia

O exame petrográfico das amostras revelou ser de extrema importância na identificação de formas de sílica, permitindo também a observação de outros minerais que podem ter um comportamento no betão que danifique a estrutura, como é o caso de argilas expansivas. Este método permite uma rápida identificação da mineralogia da amostra, permitindo definir quais aquelas que poderão ser reativas, enquadrando-as por classes (Tabela 6.1: Classe I – reatividade aos álcalis improvável; Classe II – reatividade aos álcalis incerta; Classe III – reatividade aos álcalis provável). Contudo, é um método com algumas limitações, como no caso das rochas vulcânicas, que têm uma granularidade em geral demasiado fina para uma identificação inequívoca dos minerais. O exame petrográfico é então um método essencial para iniciar a avaliação da reatividade, mas frequentemente necessita de ser complementado por análises e ensaios adicionais, nomeadamente DRX, digestão com ácido fosfórico e microsonda eletrónica, quando há suspeita de que as amostras possam ser reativas aos álcalis. Como exemplo de amostras em que o exame petrográfico foi insuficiente podem ser referidas as amostras HW6 e ISL-TOL, que revelaram comportamento reativo em ensaios de expansão (Katayama *et al.*, 1996; Fournier, 2017), mas que no exame petrográfico não foram encontradas fases de sílica. Como exemplos da importância da análise ao microscópio ótico, há que referir a identificação de vidro vulcânico que se observa em abundância nas amostras T15, ISL-HV e TF-AZ, e para o qual se coloca a necessidade de conhecer o teor em SiO<sub>2</sub>. Também a calcedónia nas amostras T15 e ISL-HV é considerada potencialmente reativa, sendo relativamente fácil de identificar ao microscópio ótico. A tridimite, menos comum, foi também observada no riólito, contribuindo a par da ocorrência de quartzo criptocristalino para a sua reatividade potencial.

**Tabela 6.1** – Classificação das amostras em classes de reatividade através do exame petrográfico, conforme descrito na recomendação RILEM AAR - 1.1 (2013).

Classe I	Classe II	Classe III
MFU	VFX	T15
MMA	TF-AZ	ISL-HV
HW5	HW4	RLM
HW6	ISL-RA	
ISL-TOL		

#### 6.1.2 - MEV-EPMA

A realização de análises químicas recorrendo ao MEV/EDS e EPMA após o exame petrográfico foi também um passo importante para a classificação da reatividade da rocha, pois permite confirmar a identificação de algumas fases minerais que existem nas amostras, cuja granularidade é demasiado fina para ser feita com absoluta certeza ao microscópio ou cujas propriedades óticas não são as habituais. Este método também se revelou útil na identificação de argilas de alteração nas amostras, as quais, de acordo com Batic *et al.* (1994) e Marfil *et al.* (1998) podem contribuir para a ocorrência de RAS, servindo para determinar os minerais da alteração de forma a verificar se são expansivos. No entanto, a maior utilidade deste tipo de análises na avaliação de fases de sílica reativas é sem dúvida a possibilidade de analisar o vidro vulcânico e determinar o teor de SiO<sub>2</sub> na sua composição, permitindo classificar este material como potencialmente reativo para teor superior a 65% de sílica, tal como indicado por outros autores (Katayama *et al.*, 1989; Wakizaka, 2000; Korkanç & Tugrul, 2004, 2005; Koga *et al.*, 2011). Esta análise mostrou-se de grande importância, por exemplo, na amostra T15.

### 6.1.3 - DRX

A identificação de fases de sílica através de análise com DRX da amostra total revelou interesse limitado. Apesar de se ter identificada sílica em algumas amostras, através dos picos dos minerais ou da curvatura no difractograma provocada pela existência de fases amorfas, isto apenas se verifica nas amostras em que estas fases são abundantes, e por isso, identificáveis inequivocamente ao microscópio petrográfico. Há que ter em conta, uma vez mais, a ausência do monocromador à entrada do detetor do difractómetro, que provocou um aumento do background no difractómetro das amostras, mostrando a diminuição ou mesmo a inexistência de alguns pico menores, mas sem afetar a identificação das fases presentes.

Onde a análise com DRX se revelou de extrema utilidade foi na análise dos resíduos das amostras após serem submetidas à digestão com ácido fosfórico, permitindo identificar as fases por que o resíduo era composto e que resistiram ao ácido.

### 6.1.4 - Digestão com ácido fosfórico

Os resultados da digestão das amostras com ácido fosfórico foram bastante úteis, permitindo a identificação de várias fases de sílica em várias amostras, tais como cristobalite (nas amostras T15, HW4, ISL-TOL, ISL-HV e ISL-RA) e tridimite (na amostra HW6) que não foram observadas ao microscópio petrográfico, assim como opala (amostra HW4), para além das outras fases cuja existência já era conhecida. Um sumário dos resultados deste método pode ser observado na Tabela 6.2, onde estão identificadas as fases presentes no resíduo de cada amostra e a sua quantidade relativa no resíduo, assim como a percentagem de amostra a que corresponde o peso do resíduo, para os dois ensaios realizados em cada amostra (A e B).

**Tabela 6.2** – Resultados da digestão das amostras com ácido fosfórico (percentagem de amostra que resistiu ao ensaio e fases presentes no resíduo).

Amostra	% resíduo (A/B)	Quartzo	Tridimite	Cristobalite	Fase amorfa	Plagioclases	BPO <sub>4</sub>
MMA	1,8/4,9	Vestigial					Abundante
MFU	3,6/10,8	Vestigial					Abundante
VFX	10,4/8,8	Vestigial					Abundante
VFX2	0,2/2						Abundante
TF-AZ	2,6/4,1	Abundante					Vestigial
T15	9,1/3,5	Abundante		Baixa	Abundante (vidro vulcânico)		Presente
HW4	8,8/6,8	Vestigial		Baixa	Presente (opala)		Abundante
HW5	7/19,2	Vestigial				Vestigial	Abundante
HW6	6,1/4,6	Baixa	Vestigial			Baixa	Abundante
ISL-RA	0/3,8			Vestigial			Abundante
ISL-HV	5,8/3,3	Abundante		Vestigial			Presente
ISL-TOL	4,2/2,4	Vestigial		Vestigial			Abundante
RLM	45,5/47	Abundante	Presente			Vestigial	Vestigial

Pode-se observar que em todas as amostras se identificaram fases de sílica (com exceção da amostra VFX2), existindo quartzo em quase todas. A digestão foi bem sucedida, pois os silicatos e óxidos presentes nas amostras foram dissolvidos na totalidade, havendo apenas resíduos de plagioclase nas amostras HW5, HW6 e RLM.



No entanto, os resultados deste ensaio não são perfeitos. Segundo Talvitie (1951), subtraindo o peso do resíduo resultante da digestão química ao peso da amostra usada, deveria ser obtida a percentagem em peso de sílica que compõe a amostra. O problema deste ensaio é que o resíduo final não apresenta apenas fases de sílica, mas também um composto que se formou durante o ensaio a partir dos ácidos utilizados (ortofosfórico e fluorobórico), e cuja causa de formação é desconhecida, havendo a possibilidade de os ácidos se encontrarem em excesso quando a quantidade de sílica é menor, daí estarem mais disponíveis para reagir juntos e formar produtos secundários, verificando-se que nas amostras com maior quantidade de sílica a concentração deste composto é menor. O ortofosfato de boro formado ( $\text{BPO}_4$ ) foi identificado em todas as amostras, em quantidade abundante, com exceção das amostras que apresentam maior quantidade de sílica na sua composição (TF-AZ, T15, ISL-HV e RLM). Nas amostras MFU e MMA também se verificou a formação de outro composto, em quantidades vestigiais, o tetrafluoroborato de sódio ( $\text{NaBF}_4$ ). Assim sendo, não é possível determinar a percentagem de sílica de cada amostra, obtendo-se apenas uma noção da quantidade relativa de sílica presente e das diferentes fases de sílica. Este ensaio não é de fácil execução e é extremamente dependente da temperatura, que se tentou controlar o melhor possível para que a digestão corresse de acordo com Talvitie (1951), sendo este um outro fator que pode ter afetado ligeiramente os resultados.

Quanto à percentagem de resíduo em cada amostra nos ensaios A e B, pode observar-se que os dois ensaios produziram quantidades muito diferentes de resíduo para a mesma amostra. Isto deve-se provavelmente à incompleta homogeneização das amostras quando pulverizadas e, provavelmente, à variabilidade que se observa tanto em amostra de mão como, frequentemente, à escala da pedreira ou depósito natural. Este aspeto pode ser mitigado através da pulverização de maior quantidade de amostra ou pela utilização de equipamento mais adequado, de modo a garantir a sua homogeneidade, ou então efetuando um maior número de ensaios replicados da mesma amostra, de modo a obter resultados com maior rigor do ponto de vista estatístico.

### **6.1.5 - Gel Pat Test**

Este método destina a acelerar a formação de gel sílico-alcálico em amostras de betão contendo agregados fortemente reativos, ou seja, substancialmente diferentes dos estudados no presente trabalho. No entanto, a aplicação deste método permitiu observar a formação de gel sílico-alcálico em todas as amostras, sob a forma de um ponteador branco nas partículas de agregado. Apesar da composição do gel formado ser algo diferente do que normalmente se observa no gel sílico-alcálico produzido devido a RAS (Knudsen & Taulow, 1975; Fournier & Bérubé, 1993; Fernandes, 2009), as análises aos produtos formados revelam um alto teor em sílicio, que terá resultado da solubilização das fases de sílica presentes nas rochas, que ocorreu junto com a solubilização dos álcalis. Uma diferença notória do gel formado neste ensaio em relação a outros realizados é a existência de uma quantidade elevada de alumínio, tal como anteriormente referido por outros autores (Çopuroğlu *et al.*, 2009; Medeiros *et al.* 2014) que mostraram que, para além do teor em alumínio, estes produtos diferem do gel sílico-alcálico formado com rochas mais ricas em sílica também pela sua estrutura fibrosa e coloração amarelada. Este aspeto sugere a participação dos silicatos presentes nos agregados numa reação com a pasta de cimento, não se tratando de uma RAS mas sim de uma reação álcalis-silicato. Este método não permitiu identificar quais as fases de sílica envolvidas na RAS, mas sim a existência das mesmas nas amostras, indicando a possível formação de gel nas estruturas.

## **6.2 - Relação entre a reatividade e a sílica presente nas amostras**

As amostras não reativas, já comprovadas em ensaios de laboratório, são as seguintes: MFU, MMA e VFX (Ramos, 2013), TF-AZ e HW5 (Fournier, 2017) e ISL-RA (Katayama *et al.*, 1996). Nestas amostras, as fases de sílica que são potencialmente reativas estão ausentes ou então podem ser

encontradas em muito pequena quantidade. Nas amostras MMA, VFX e HW5 não foram identificadas quaisquer fases de sílica consideradas potencialmente reativas, em nenhum dos métodos utilizados, revelando apenas quartzo em baixas quantidades no ensaio do ácido fosfórico. As amostras MFU, TF-AZ e ISL-RA contêm vidro vulcânico, mas cuja composição, analisada através de EPMA, não ultrapassa os 50% de SiO<sub>2</sub>, sendo portanto não reativo. A amostra TF-AZ não foi analisada com EPMA devido à lâmina delgada da mesma estar coberta com uma lamela, mas o vidro que mais abunda nesta amostra tem uma coloração escura, tendo provavelmente baixo teor em sílica. A amostra ISL-RA mostrou também ter cristobalite após digestão da amostra em ácido fosfórico, mas em quantidades vestigiais, assim como a amostra TF-AZ.

As amostras consideradas reativas, através de ensaios já realizados, são as amostras T15 (Çopuroglu *et al.*, 2009), HW4 e HW6 (Fournier, 2017), ISL-TOL e ISL-HV (Katayama *et al.*, 1996). A amostra RLM, devido à existência de quartzo criptocristalino e à abundância de tridimite, é claramente classificada como reativa, apesar de não terem ainda sido realizados quaisquer testes nesta amostra. A amostra T15 é bastante reativa, contendo abundante vidro vulcânico, com conteúdo de sílica acima dos 65%, para além da calcedónia e do quartzo criptocristalino observados na petrografia. A amostra revelou também conter quantidades vestigiais de cristobalite através do método do ácido fosfórico. A amostra HW4 é muito reativa e isto deve-se provavelmente à existência de opala na rocha que foi confirmada através do método do ácido fosfórico, para além de conter também pequenas quantidades de quartzo criptocristalino e cristobalite. A amostra ISL-HV contém vidro vulcânico, mas a composição deste em termos de sílica é inferior a 50%. A reatividade desta rocha estará relacionada com a presença de calcedónia e quartzo criptocristalino, assim como a pequena quantidade de cristobalite encontrada no resíduo do ácido fosfórico. Também não pode ser descartada a hipótese de existirem partículas desta areia que contenham vidro vulcânico rico em sílica, pois a areia é muito heterogênea e podem não ter sido utilizados todos os tipos de grãos que nela existem para o fabrico da lâmina delgada polida. As amostras ISL-TOL e HW6 não revelaram fases de sílica reativa na petrografia, mas o resíduo da digestão com ácido fosfórico mostrou a existência de tridimite na amostra HW6 e cristobalite na amostra ISL-TOL.

Depois de analisadas todas as amostras quanto à sua reatividade e fases de sílica presentes, é possível confirmar que o vidro vulcânico com conteúdo de sílica superior a 65% é altamente reativo, como se pode observar na amostra T15, cuja reatividade é ainda incrementada pela presença de outras fases de sílica, como a calcedónia, que também está presente na amostra ISL-HV, também ela muito reativa aos álcalis (Katayama *et al.*, 1996). Outra fase observada nestas duas amostras reativas foi quartzo criptocristalino, que também será potencialmente reativo aos álcalis. A amostra HW4 é muito reativa (Fournier, 2017), o que se deve à presença de quartzo criptocristalino e opala. A opala, apesar de se encontrar em pouca quantidade (tanto que nem foi identificada durante o exame petrográfico), tem alta reatividade, tornando esta amostra suscetível à ocorrência de RAS. Para além destas 4 fases que se confirmaram potencialmente reativas aos álcalis (vidro vulcânico, opala, calcedónia e quartzo criptocristalino), também se pode confirmar que a tridimite é potencialmente reativa, pois encontra-se na amostra RLM, e também na amostra HW6, que demonstrou não ter mais nenhuma fase de sílica na sua composição para além da tridimite, apresentando-se esta em baixa quantidade. Quanto à cristobalite, não é possível confirmar a sua reatividade com os ensaios realizados, pois foi detetada em seis amostras após a digestão com ácido fosfórico, das quais duas não são reativas. Para poder confirmar este aspeto seria necessário haver uma amostra neste estudo com uma quantidade considerável deste mineral, e não apenas amostras com quantidades vestigiais.

## 7 - CONCLUSÕES

Durante este estudo, foram utilizadas várias metodologias com o objetivo de identificar formas de sílica potencialmente reativas aos álcalis em rochas vulcânicas, cuja presença nos agregados a serem utilizados no betão pode levar à formação de gel sílico-alcálico expansivo, o produto das RAS. O exame petrográfico das amostras é um método rápido e de baixo custo, que se revela extremamente útil na deteção de fases prejudiciais ao betão, permitindo um primeiro diagnóstico quanto à reatividade de uma rocha. Na maioria dos casos em que não existem fases de sílica reativas, o exame petrográfico será suficiente para considerar as amostras como bastante improváveis de reagirem no betão. No entanto, outros métodos deverão ser aplicados para avaliar a reatividade de uma rocha se esta apresentar fases de sílica reativas, tais como ensaios de expansão. Um método que demonstrou ser muito importante para ser utilizado como método complementar na análise petrográfica é o uso de MEV para a realização de análises químicas quantitativas com EPMA. Através deste método é possível confirmar certas fases de sílica cuja identificação é dúbia, devido muitas vezes à fina textura das rochas analisadas, e também avaliar o teor de sílica por que é composto o vidro vulcânico que é algo de elevada importância para determinar a reatividade das rochas vulcânicas.

A análise com DRX demonstrou ser um método limitado na identificação de formas de sílica em rochas de granularidade muito fina, em complemento da análise petrográfica, devido às limitações impostas pelo difractómetro, não sendo possível aferir sobre a sua utilidade na classificação de agregados reativos. Contudo, observou-se que a sua aplicação é fundamental na identificação das fases obtidas após digestão da rocha com ácido fosfórico, revelando muito bons resultados mesmo com a presença de produtos secundários formados durante a digestão. As amostras foram totalmente dissolvidas com este método, com exceção das fases de sílica, permitindo a sua análise individual com DRX, identificando assim fases de sílica presentes que não foi possível detetar na petrografia.

Quanto ao Gel Pat Test, este permite averiguar se ocorre formação de produtos de RAS quando amostras de betão se encontram sujeitas a condições propícias à ocorrência destas reações. Apesar de se poder ter uma ideia da reatividade das rochas e de se conhecer a composição do gel formado, não se consegue averiguar, nas condições deste teste, quais as fases de sílica que estão a reagir.

Através da combinação dos métodos utilizados no presente trabalho, foi possível relacionar as fases de sílica que se confirmou serem potencialmente reativas aos álcalis, com a reatividade de cada amostra, já conhecida através de estudos anteriores. Verificou-se que o vidro vulcânico com conteúdo de sílica superior a 65%, a opala e a calcedónia são formas de sílica que estão relacionadas com a reatividade nos agregados, sendo fases com baixa cristalinidade ou maior desorganização estrutural. Outras fases também potencialmente reativas são o quartzo microcristalino e criptocristalino e a tridimite, que também ocorrem associadas a amostras com reatividade aos álcalis. A cristobalite, que é também considerada reativa, não se encontra em nenhuma amostra estudada em quantidade significativa, pelo que não é possível concluir/confirmar a reatividade deste mineral.



## BIBLIOGRAFIA

- BATIC, O.; MAIZA, P.; SOTA, J. (1994) Alkali-silica reactions in basaltic rocks. NBRI method. *Cement and Concrete Research* 24, Issue 7: 1317-1326
- BRAGG, W. L. (1912) The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 17: 43-57.
- BROEKMANS, M. (1999) Classification of the alkali-silica reaction in geochemical terms of silica dissolution. 7<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials: 155-170
- BRUM DA SILVEIRA, A.; MADEIRA, J.; RAMALHO, R.; FONSECA, P. & PRADA, S. (2010) Carta Geológica da ilha da Madeira, Folha A
- BS 7943 (1999) Guide to the interpretation of petrographical examinations for alkali-silica reactivity. British Standards Institution, 20 p.
- BYE, C. G. (1999) *Portland cement – composition, production and properties*, 2<sup>nd</sup> edition. Thomas Telford Publishing, London, 235 p.
- CAMERON, E. N. (1961) *Ore Microscopy*. John Wiley & Sons, New York, 293 p.
- ÇAVDAR, A.; YETGIN, S. (2007) Availability of tuffs from northeast of Turkey as natural pozzolan on cement, some chemical and mechanical relationships. *Construction and Building Materials* 21: 2066-2071
- ÇOPUROGLU, O.; ANDIÇ-ÇAKIR, O.; BROEKMANS, M.; KUHNEL, R. (2009) Mineralogy, geochemistry and expansion testing of an alkali-reactive basalt from western Anatolia, Turkey. *Materials Characterization – special issue for the 11<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM)*, vol. 60: 756-766.
- CULLITY, B. D. (1951) *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 531 p.
- CUR-Recommendation 89 (2008) – Measures to prevent damage to concrete by alkali-silica reaction (ASR) (second, revised edition), 48 p.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (2010) *Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução (4<sup>a</sup> Edição)*. Tradução do original inglês intitulado “*An Introduction to the Rock Forming Minerals*”, 2<sup>a</sup> edição, de 1992. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 543 p.
- Especificação LNEC E 461 (2007) Betões – metodologias para prevenir reações expansivas internas. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 6 p.
- FERNANDES, I. (2005) Caracterização petrográfica, química e física de agregados graníticos em betões. Estudos de caso de obra (tese de doutoramento). Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
- FERNANDES, I. (2009) Composition of alkali-silica gel in diferente locations in concrete. *Materials Characterization* 60, Issue 7: 655-668

FERNANDES, I.; BROEKMANS, M. A. T. M. (2013) Alkali-Silica Reactions: An Overview. Part 1. *Metallography, Microstructure and Analysis* 2: 257-267

FERNANDES, I., RIBEIRO, M.A., BROEKMANS, M.A.T.M., SIMS, I. (editores), 2016. Petrographic Atlas. Characterization of aggregates regarding potential reactivity to alkalis. RILEM TC 219-ACS Recommended Guidance AAR-1.2, for use with the RILEM AAR-1.1 Petrographic Examination Method, Springer, 193 p.

FRANÇA, Z.; CRUZ, J. V.; NUNES, J. C.; FROJÁZ, V. (2005) Geologia dos Açores: Uma perspectiva actual. *Açoreana* 10: 11-140

FOURNIER, B. (2017) – Comunicação pessoal

FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M. A. (1993) Recent applications of a modified gel pat test to determine the potential alkali-silica reactivity of carbonate aggregates. *Cement & Concrete Composites*, vol. 15: 49-73

GILBERT, S. T. (1995) Section 2: Petrographic examination of samples of volcanic rocks from Anderson Road quarries, in AAR Potential of Volcanic Rocks from Anderson Road Quarries. Hong Kong Geotechnical Engineering Office Report nº 49 : 37-78

JCAS I-31 (1996): Quantitative determination of quartz (phosphoric acid method). Japan Cement Association Standard (in Japanese), 11 p.

KATAYAMA, T.; HELGASON, T. S.; OLAFSSON, H. (1996) Petrography and alkali-reactivity of some volcanic aggregates from Iceland. 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete: 377-384

KATAYAMA, T.; ST JOHN, D. A.; FUTAGAWA, T. (1989) The petrographic comparison of some volcanic rocks from Japan and New Zealand – potential reactivity related to interstitial glass and silica minerals, in Okada, K., Nishibayashi, S. and Kawamura, M. (editors), Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (ICAAR), Kyoto, Japan: 537-542

KNUDSON, T.; TAULOW, N. (1975) Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete. *Cement and Concrete Research* 5: 443-454

KOGA, H.; HYAKUTAKE, T.; WATANABE, H; SAKAMOTO, T. (2011) Alkali-silica reaction in Japan, in Schleiss, A. J., Boes, R. M. (editors) Dams and reservoirs under changing challenges. Taylor and Francis Group, London, UK: 163-170

KORKANÇ, M.; TUĞRUL, A. (2004) Evaluation of selected basalts from Nigde, Turkey, as source of concrete aggregate. *Engineering Geology* 75: 291-307

KORKANÇ, M.; TUĞRUL, A. (2005) Evaluation of selected basalts from the point of alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research* 35: 505-512

KUHN, S. L. (2007) Questions of complexity and scale in explanations for cultural transitions in the Pleistocene: a case study from the Early Upper Paleolithic. *Journal of Archeological Method and Theory*, vol. 14, nº 1 (cópia pessoal do autor, publicada online a 28 de julho de 2012)

LANZA, V.; ALAEJOS, P. (2012) Optimized gel pat test for detection of alkali-reactive aggregates. *ACI Materials Journal*, vol. 109, nº4: 403-412



- MACDONALD, G. A.; ABBOTT, A. T.; PETERSON, F. I. (1983) *Volcanoes in the Sea: The Geology of Hawaii*, 2<sup>nd</sup> edition. University of Hawaii Press, Honolulu, 517 p.
- MARFIL, S. A.; MAIZA, P. J. (2006) Assessment of the potential alkali reactivity of rhyolitic rocks from Argentina. IAEG2006 Paper number 769, The Geological Society of London, 6 p.
- MARFIL, S. A.; MAIZA, P. J.; BENGOCHEA, A. L.; SOTA, J. D.; BATIC, O. R. (1998) Relationships between SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, and expansion in determination of the alkali reactivity of basaltic rocks. *Cement and Concrete Research* 28:189-196
- MEDEIROS, S.; FERNANDES, I.; NUNES, J. (2014) Identification of alkali-silica reactions in Santa Maria Island airport. International Multidisciplinary Scientific GeoConferences (SGEM), Vol. II, paper 62, Bulgaria: 487-494
- Norma Portuguesa NP EN 206-1 (2007) Betão, Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 84 p.
- NIXON, P. J. & SIMS, I. (2016) - RILEM Recommendations for the prevention of damage by alkali-aggregate reactions in new concrete structures. *RILEM State-of-the-Art Reports*, vol. 17. Springer
- NIXON, P. J.; SIMS, I. (2003) RILEM Recommended Test Method: AAR-1.1 – Detection of potential alkali-reactivity – Part 1: Petrographic examination method. *Materials and Structures*, vol. 36: 480-496
- PIATAK, N. M.; GREEN, C. J. (2006) Effect of fluorescence on quantitative X-ray diffraction estimates of crystalline and amorphous phases in Fe-rich geologic samples using Co and Cu radiations (Abstract). Denver X-ray Conference – 65<sup>th</sup> Annual Conference on Applications of X-ray Analysis
- POTTS, P. J.; BOWLES, J. F. W.; REED, S. J. B.; CAVE, M. R. (1995) *Microprobe techniques in the Earth Sciences*. Chapman & Hall, London, 409 p.
- RAMOS, V. (2013) Characterization of the potential reactivity to alkalis of Portuguese aggregates for concrete (Plano Doutoral em Geociências). Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
- REED, S. J. B. (1996) *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, Cambridge, 206 p.
- SMITH, M. R.; COLLINS, L. (2001) *Aggregates – sand, gravel and crushed rock aggregates for construction purposes*, 3<sup>rd</sup> edition. The Geological Society, Bath (UK), 339 p.
- TALVITIE, N. A. (1951) Determination of quartz in the presence of silicates using phosphoric acid. *Analytical Chemistry*, vol. 23, n° 4: 623-626
- THORDARSON, T. (2012) Outline of Geology of Iceland. AUG Chapman Conference on Volcanism and the Atmosphere 2012, 15 p.
- TURKMENOGLU, A. G.; TANKUT, A. (2002) Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements. *Cement and Concrete Research* 32: 629-637
- VAN AARDT, J. H. P.; VISSER, S. (1977) Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: Possible relevance to cement-aggregate reactions. *Cement and Concrete Research*, vol. 7: 643-648

VILLENEUVE, V. (2011) Détermination de L'Endommagement du Béton par Méthode Pétrographique Quantitative (Tese de Mestrado). Département de Géologie et Génie Géologique de la Faculté de Sciences et Génie de la Université Laval, Quebec, Canadá

WAKIZAKA, Y. (2000) Alkali-silica reactivity of Japanese rocks. *Engineering Geology* 56: 211-221

WIGUM, B. J.; BJORNSDÓTTIR, V. D.; ÓLAFSSON, H.; IVERSEN, K. (2007) Alkali Aggregate Reaction in Iceland – New Test Methods. Relatório de consultadoria nº VH 2007-036, realizado pela empresa VGK Honunn, 54 pp.

ZBYSZEWSKI, G. (1964) Notícia Explicativa da Folha 2 (Loures) da Carta Geológica dos Arredores de Lisboa, na escala de 1:50000, 34-B. Serviços Geológicos de Portugal, Direção-Geral de Minas e Serviços  
Geológico

## ANEXOS

### **Anexo A** – Tabelas da distribuição catiónica das análises efetuadas com EPMA

#### **A.1** – Análises cuja composição química do mineral se aproxima de olivina, na amostra MFU

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Ni	0,0045	0,0043	0,0058
Ca	0,0058	0,0071	0,0059
Si	1,0175	1,0591	1,0224
Cr	0,0019	0,0016	0,0021
Na	0,0017	0,0024	0,0016
Ti	0,0002	0,0001	0,0003
V	0,0002	0,0000	0,0001
Mn	0,0033	0,0041	0,0038
Mg	1,6804	1,6451	1,7122
Zn	0,0006	0,0022	0,0005
Fe	0,2826	0,2731	0,2434
Al	0,0012	0,0010	0,0014
K	0,0001	0,0001	0,0005
Total catiões	3,0000	3,0000	3,0000
X (Ni+Mn+Mg+Zn+Fe)	1,9714	1,9287	1,9657
Y (Si+Al)	1,0187	1,0600	1,0238
O	4,0185	4,0592	4,0235

#### **A.2** - Análises cuja composição química do mineral se aproxima de piroxena, na amostra MMA

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Ni	0,0005	0,0022	0,0000	0,0000	0,0022
Ca	0,8695	0,8768	0,8693	0,8725	0,8761
Si	1,7688	1,8023	1,7491	1,8650	1,7530
Cr	0,0024	0,0122	0,0168	0,0163	0,0062
Na	0,0522	0,0533	0,0530	0,0521	0,0571
Ti	0,0577	0,0446	0,0608	0,0329	0,0619
V	0,0016	0,0019	0,0021	0,0010	0,0022
Mn	0,0017	0,0019	0,0004	0,0024	0,0018
Mg	0,7077	0,7561	0,6988	0,7890	0,6963
Zn	0,0016	0,0000	0,0024	0,0000	0,0041
Fe	0,2123	0,1822	0,2024	0,1632	0,2028
Al	0,3241	0,2664	0,3449	0,2057	0,3364
K	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Total catiões	4,0000	4,0000	4,0000	4,0000	4,0000
X (Ca+Na)	0,9217	0,9300	0,9223	0,9246	0,9332
Y (Mg+Fe)	0,9200	0,9424	0,9040	0,9545	0,9071
Z (Si+Al)	2,0928	2,0687	2,0940	2,0708	2,0894
O	5,9644	5,9606	5,9653	5,9834	5,9587

**A.3 - Análises cuja composição química do mineral se aproxima de piroxena, na amostra VFX**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Ni	0,0014	0,0000	0,0008	0,0000
Ca	0,8833	0,8839	0,8642	0,8891
Si	1,8403	1,9200	1,9281	1,8798
Cr	0,0024	0,0019	0,0017	0,0011
Na	0,0564	0,0523	0,0540	0,0540
Ti	0,0607	0,0390	0,0342	0,0579
V	0,0010	0,0015	0,0030	0,0012
Mn	0,0054	0,0052	0,0072	0,0061
Mg	0,7540	0,7779	0,8111	0,7685
Zn	0,0000	0,0011	0,0000	0,0014
Fe	0,2082	0,1957	0,2041	0,2104
Al	0,1858	0,1215	0,0908	0,1299
K	0,0010	0,0000	0,0010	0,0006
Total catiões	4,0000	4,0000	4,0000	4,0000
X (Ca+Na)	0,9397	0,9362	0,9182	0,9431
Y (Mg+Fe)	0,9623	0,9736	1,0152	0,9790
Z (Si+Al)	2,0261	2,0415	2,0188	2,0096
O	5,9669	5,9953	5,9825	5,9765

**A.4 - Análises cuja composição química do mineral se aproxima de piroxena, na amostra T15**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Ni	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000
Ca	0,8554	0,8504	0,8537	0,8586
Si	1,9784	1,9530	1,9749	1,9788
Cr	0,0017	0,0014	0,0021	0,0022
Na	0,0353	0,0438	0,0360	0,0351
Ti	0,0051	0,0105	0,0070	0,0047
V	0,0002	0,0019	0,0007	0,0009
Mn	0,0145	0,0107	0,0125	0,0111
Mg	0,7900	0,7746	0,7859	0,7987
Zn	0,0038	0,0000	0,0000	0,0006
Fe	0,2697	0,2787	0,2722	0,2640
Al	0,0458	0,0746	0,0549	0,0451
K	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000
Total catiões	4,0000	4,0000	4,0000	4,0000
X (Ca+Na)	0,8907	0,8942	0,8897	0,8938
Y (Mg+Fe)	1,0597	1,0534	1,0580	1,0628
Z (Si+Al)	2,0242	2,0276	2,0299	2,0239
O	5,9896	5,9805	5,9928	5,9900

**A.5** - Análises cuja composição química do mineral se aproxima de plagioclase, na amostra ISL-RA

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Ca	0,2725	0,2996	0,6457
Na	0,4904	0,4902	0,3764
Sr	0,0032	0,0000	0,0019
Si	2,9560	2,8755	2,3545
Ba	0,0014	0,0015	0,0000
Mg	0,0057	0,0150	0,0188
Ti	0,0699	0,1092	0,0033
K	0,0658	0,0496	0,0044
Mn	0,0068	0,0091	0,0025
Al	0,9117	0,7872	1,5559
Fe	0,2164	0,3632	0,0367
Total catiões	5,0000	5,0000	5,0000
X (Na+Ca+K)	0,8288	0,8393	1,0265
Al	0,9117	0,7872	1,5559
Si	2,9560	2,8755	2,3545
O	8,203584	8,108396	7,945319

**A.6** - Análises cuja composição química do mineral se aproxima de plagioclase, na amostra ISL-HV

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Ca	0,7223	0,7406	0,7430
Na	0,2771	0,2603	0,2984
Sr	0,0005	0,0000	0,0008
Si	2,2775	2,3035	2,3895
Ba	0,0003	0,0005	0,0008
Mg	0,0154	0,1019	0,0357
Ti	0,0025	0,0123	0,0029
K	0,0016	0,0012	0,0012
Mn	0,0000	0,0037	0,0020
Al	1,6744	1,4573	1,4063
Fe	0,0284	0,1186	0,1194
Total catiões	5,0000	5,0000	5,0000
X (Na+Ca+K)	1,0010	1,0021	1,0426
Al	1,6744	1,4573	1,4063
Si	2,2775	2,3035	2,3895
O	7,9778	7,9137	7,9457





**Anexo B** – Tabelas dos picos identificados nos difractogramas**B.1** – Amostra MFU

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
10,8926	25,29	0,1968	8,12262	1,29
12,4085	39,10	0,1476	7,13348	2,00
13,7171	57,47	0,1968	6,45576	2,94
17,2676	105,22	0,1968	5,13551	5,38
18,0440	47,38	0,3936	4,91627	2,42
18,9231	108,51	0,1476	4,68980	5,55
19,9110	156,16	0,1476	4,45930	7,98
20,6975	126,53	0,2460	4,29159	6,47
21,2418	152,65	0,2460	4,18284	7,80
21,9740	471,15	0,1476	4,04509	24,09
22,7795	471,54	0,1968	3,90383	24,11
23,6597	788,13	0,1476	3,76056	40,30
24,4551	531,15	0,1476	3,64001	27,16
25,3566	265,45	0,1476	3,51261	13,57
26,4373	349,22	0,1476	3,37142	17,86
27,7561	1778,33	0,2952	3,21417	90,93
28,0281	1129,34	0,0984	3,18359	57,74
28,4508	487,29	0,1476	3,13724	24,92
29,8220	1955,80	0,1968	2,99604	100,00
30,2920	1273,53	0,1476	2,95062	65,12
30,8224	763,39	0,1968	2,90105	39,03
31,5224	489,43	0,1476	2,83820	25,02
32,1733	673,91	0,1968	2,78226	34,46
33,1267	411,22	0,1968	2,70433	21,03
33,7731	420,21	0,1968	2,65403	21,49
35,0386	884,90	0,1476	2,56102	45,24
35,6294	1653,56	0,3936	2,51990	84,55
36,3781	823,34	0,1968	2,46974	42,10
37,1588	420,17	0,1476	2,41962	21,48
39,1102	647,65	0,1476	2,30327	33,11
39,5252	535,54	0,1476	2,28004	27,38
39,9435	599,34	0,1476	2,25713	30,64
40,5735	555,61	0,1476	2,22352	28,41
40,8803	499,49	0,1476	2,20754	25,54
42,3586	913,09	0,1476	2,13386	46,69
42,9007	718,80	0,1968	2,10814	36,75
43,5837	469,88	0,1476	2,07668	24,03
44,4192	757,83	0,1476	2,03954	38,75
45,9933	534,67	0,1476	1,97333	27,34

Cont.

47,1407	569,18	0,1476	1,92795	29,10
48,3668	663,08	0,1968	1,88190	33,90
49,6587	919,44	0,1968	1,83593	47,01
50,2436	645,70	0,2952	1,81592	33,01
50,7905	739,07	0,2952	1,79764	37,79
51,4958	740,10	0,1968	1,77467	37,84
52,1884	1100,40	0,3936	1,75274	56,26
53,2048	686,15	0,1968	1,72162	35,08
54,7443	690,42	0,3936	1,67679	35,30
56,5754	1417,92	0,1968	1,62679	72,50
57,0400	833,64	0,1968	1,61465	42,62
58,2731	733,03	0,1476	1,58338	37,48
59,1050	896,46	0,3000	1,56177	45,84

**B.2 – Resíduo da amostra MFU, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
7,6274	24,56	0,1624	11,59093	0,39
17,2891	19,04	0,1948	5,12917	0,3
22,9983	237,13	0,1299	3,86719	3,75
23,7051	178,13	0,1624	3,75345	2,82
24,4313	6325,65	0,1299	3,64352	100
26,1306	188,31	0,1299	3,41030	2,98
26,6073	261,42	0,1299	3,35027	4,13
26,7672	246,11	0,0974	3,33062	3,89
27,3821	115,39	0,1948	3,25721	1,82
29,0250	330,41	0,1299	3,07647	5,22
31,3486	55,04	0,1624	2,85354	0,87
32,9788	59,21	0,2273	2,71612	0,94
35,9754	27,36	0,5196	2,49645	0,43
36,4417	19,7	0,1624	2,46557	0,31
37,1265	35,67	0,3897	2,42165	0,56
39,9200	2793,53	0,1948	2,25840	44,16
43,6652	36,78	0,3897	2,07299	0,58
45,9541	148,24	0,1299	1,97493	2,34
48,7840	899,11	0,1624	1,86678	14,21
50,1228	456,59	0,1948	1,82001	7,22
54,7882	1,18	0,1948	1,67555	0,02
60,1851	226,03	0,1624	1,53757	3,57
63,6484	1013,86	0,1584	1,46080	16,03
63,8320	627,79	0,0792	1,46066	9,92
65,9946	55,08	0,198	1,41443	0,87
67,0771	97,93	0,198	1,39421	1,55
68,2319	201,62	0,1584	1,37340	3,19

**B.3 – Resíduo da amostra MMA, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
17,3357	15,44	0,1948	5,11550	0,17
22,1149	33,91	0,2598	4,01963	0,37
23,1854	109,52	0,0974	3,83640	1,18
23,7266	256,65	0,1299	3,75011	2,77
24,4232	9257,57	0,1299	3,64470	100,00
26,3470	151,35	0,0649	3,38278	1,63
26,5984	352,65	0,0974	3,35137	3,81
26,7642	315,32	0,0974	3,33098	3,41
27,4520	37,28	0,1948	3,24907	0,40
28,0452	91,31	0,1948	3,18169	0,99
29,0216	495,03	0,1299	3,07682	5,35
34,6635	24,94	0,3897	2,58787	0,27
35,0643	8,88	0,1624	2,55920	0,10
37,8373	2,92	0,1624	2,37778	0,03
38,7207	27,64	0,3247	2,32554	0,30
39,9161	3826,57	0,1948	2,25861	41,33
45,9216	236,8	0,1299	1,97625	2,56
48,7929	1246,99	0,1624	1,86646	13,47
50,1212	633,55	0,1624	1,82007	6,84
55,3668	28,66	0,3897	1,65941	0,31
60,2146	274,19	0,1299	1,53689	2,96
63,6463	1411,9	0,1584	1,46084	15,25
63,8350	772,52	0,0792	1,46059	8,34
65,9756	102,88	0,1188	1,41479	1,11
67,0783	112,41	0,0792	1,39419	1,21
68,2438	275,14	0,1584	1,37319	2,97

**B.4 – Amostra VFX (zona afetada por alteração)**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
5,8922	173,00	0,2952	14,99974	12,97
8,8316	40,45	0,1476	10,01291	3,03
12,2495	153,00	0,1968	7,22570	11,47
13,6173	41,00	0,1968	6,50283	3,07
15,1665	33,76	0,4920	5,84191	2,53
18,3266	143,00	0,1476	4,84109	10,72
19,3091	264,00	0,2952	4,59692	19,79
20,9569	221,00	0,1476	4,23905	16,57
21,6766	160,00	0,3936	4,09990	11,99
23,4829	362,00	0,1476	3,78846	27,14

Cont.

24,6273	372,00	0,1968	3,61496	27,89
25,2867	391,00	0,1476	3,52216	29,31
25,7166	325,00	0,1476	3,46426	24,36
26,8093	489,00	0,1968	3,32548	36,66
27,2148	395,00	0,1476	3,27685	29,61
27,6033	453,00	0,1968	3,23161	33,96
29,4191	1063,00	0,1476	3,03616	79,69
29,8167	637,00	0,1476	2,99657	47,75
30,1948	539,00	0,1968	2,95990	40,40
30,7850	450,00	0,2460	2,90449	33,73
31,2721	359,00	0,1968	2,86035	26,91
31,8994	367,00	0,1476	2,80551	27,51
32,4886	375,00	0,1476	2,75597	28,11
33,0690	368,00	0,1968	2,70892	27,59
33,4750	396,00	0,1476	2,67698	29,69
34,7373	672,00	0,1968	2,58254	50,37
35,5052	1334,00	0,1968	2,52843	100,00
37,1255	631,00	0,2460	2,42171	47,30
37,6960	594,00	0,2952	2,38637	44,53
39,4242	582,00	0,2952	2,28565	43,63
39,9541	509,00	0,0984	2,25655	38,16
41,5429	516,00	0,2952	2,17385	38,68
42,4253	516,00	0,2952	2,13066	38,68
43,1565	696,00	0,1476	2,09624	52,17
43,7396	533,00	0,1476	2,06964	39,96
44,9618	526,00	0,3936	2,01618	39,43
46,4034	531,00	0,0984	1,95685	39,81
47,1189	534,00	0,1968	1,92879	40,03
47,5288	678,00	0,1968	1,91311	50,82
48,5325	673,00	0,1968	1,87586	50,45
49,6424	553,00	0,2952	1,83649	41,45
50,8842	653,00	0,2952	1,79455	48,95
51,4684	553,00	0,2460	1,77555	41,45
52,4312	675,00	0,2460	1,74519	50,60
53,4215	691,00	0,5904	1,71515	51,80
54,9676	674,00	0,2952	1,67051	50,52
55,5730	664,00	0,1476	1,65374	49,78
56,6126	732,00	0,1968	1,62582	54,87
57,0459	911,00	0,1968	1,61449	68,29
58,0966	706,00	0,1968	1,58777	52,92
59,0752	739,00	0,1800	1,56249	55,40

**B.5 – Amostra VFX (zona não afetada por alteração)**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
8,7406	29,88	0,1948	10,11699	1,24
9,2364	20,41	0,1299	9,57500	0,85
12,2874	65,01	0,1948	7,20350	2,7
13,6203	109,85	0,2598	6,50141	4,56
15,7626	153,06	0,0974	5,62231	6,36
17,7873	147,4	0,1624	4,98663	6,12
18,1467	159,75	0,1948	4,88867	6,63
18,8626	246,21	0,0974	4,70470	10,22
19,9057	238,37	0,0974	4,46046	9,9
20,5286	213,71	0,0974	4,32650	8,87
21,2126	259,95	0,1948	4,18852	10,79
21,9229	392,8	0,1299	4,05439	16,31
22,7250	322,1	0,1299	3,91308	13,38
23,1311	286,48	0,0974	3,84528	11,9
23,6140	672,67	0,1299	3,76774	27,93
24,4431	463,91	0,0974	3,64177	19,26
25,8916	475,98	0,0974	3,44123	19,76
26,5007	330,68	0,1948	3,36350	13,73
27,5923	1412,53	0,1299	3,23287	58,66
27,7484	1326,41	0,0974	3,21504	55,08
27,9940	706,51	0,0649	3,18739	29,34
28,3944	523,78	0,1624	3,14334	21,75
29,7826	2408,19	0,1299	2,99992	100
30,2461	2253,56	0,1299	2,95500	93,58
30,7703	1408,96	0,1299	2,90584	58,51
31,4735	432,74	0,1624	2,84250	17,97
32,0877	485,39	0,1299	2,78948	20,16
33,1208	395,12	0,2598	2,70480	16,41
33,6079	379,29	0,5196	2,66670	15,75
34,9240	1115,51	0,0649	2,56916	46,32
35,1565	1552,02	0,1948	2,55270	64,45
35,6114	1743,25	0,1299	2,52113	72,39
36,2915	599,16	0,0974	2,47543	24,88
38,3312	531,95	0,1624	2,34828	22,09
39,0260	950,01	0,0974	2,30805	39,45
39,4265	496,55	0,1299	2,28552	20,62
39,8098	572,84	0,0974	2,26440	23,79
40,4584	674,8	0,0974	2,22958	28,02
41,9362	834,98	0,0974	2,15437	34,67
42,3248	1040,55	0,1624	2,13548	43,21
42,7926	1119,16	0,0974	2,11322	46,47

Cont.

43,5548	565,59	0,0974	2,07799	23,49
44,4033	815,09	0,1299	2,04023	33,85
44,7098	700,13	0,0974	2,02696	29,07
45,9136	608,66	0,1624	1,97657	25,27
46,9245	538,85	0,5196	1,93632	22,38
48,2959	638,24	0,1948	1,88450	26,5
49,5813	1201,26	0,1299	1,83861	49,88
50,1560	631,57	0,1948	1,81889	26,23
50,7626	707,39	0,2598	1,79857	29,37
51,4558	694,42	0,2598	1,77595	28,84
52,2565	1030,6	0,0649	1,75061	42,8
52,9878	753,65	0,1948	1,72816	31,3
54,8770	731,84	0,3897	1,67305	30,39
56,5428	1820,06	0,0792	1,62631	75,58
56,9791	1011,28	0,0974	1,61623	41,99
58,1089	799,1	0,0974	1,58746	33,18
58,9945	1106,83	0,0974	1,56573	45,96
59,8087	880,24	0,2598	1,54635	36,55
60,2327	954,67	0,1188	1,53520	39,64
60,5524	1065,53	0,0974	1,52912	44,25
61,2834	961,36	0,1188	1,51137	39,92
61,5841	1050,68	0,0792	1,50845	43,63
61,9442	1182,69	0,1584	1,49683	49,11
62,6309	950,04	0,1188	1,48206	39,45
64,1117	880,6	0,1188	1,45135	36,57
65,5478	1794,49	0,1188	1,42299	74,52
65,7460	1309,51	0,0792	1,42270	54,38
66,2492	1125,74	0,1584	1,40961	46,75
67,0376	869,8	0,3168	1,39494	36,12
67,9883	887,58	0,7920	1,37773	36,86
69,0384	851,54	0,1584	1,35931	35,36



**B.6 – Resíduo da amostra VFX (zona afetada por alteração), resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
12,1736	23,54	0,5196	7,27061	0,29
17,4111	28,43	0,1948	5,09352	0,36
20,2540	56,87	0,1624	4,38453	0,71
22,0325	86,45	0,3897	4,03448	1,08
24,4374	7992,61	0,1624	3,64262	100
26,7381	390,07	0,2598	3,33419	4,88
29,0096	390,51	0,1624	3,07807	4,89
31,2573	30,69	0,3247	2,86166	0,38
39,9305	3933,01	0,2273	2,25783	49,21
45,9450	233,35	0,1624	1,97530	2,92
48,7769	1397,25	0,2922	1,86703	17,48
50,1233	678,21	0,2598	1,82000	8,49
55,0808	32,25	0,1624	1,66734	0,4
60,1933	305,1	0,3572	1,53738	3,82
63,6572	1575,93	0,2772	1,46062	19,72
63,8523	856,14	0,1188	1,46024	10,71
65,9768	72,88	0,6336	1,41477	0,91
67,0700	137,73	0,2772	1,39434	1,72
68,2228	331,34	0,3168	1,37356	4,15

**B.7 – Resíduo da amostra VFX (zona não afetada por alteração), resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
24,4455	3145,62	0,1624	3,64143	100
26,6429	153,09	0,1624	3,34588	4,87
29,0483	155,56	0,1299	3,07406	4,95
32,0936	8,92	0,6494	2,78898	0,28
35,2529	38,07	0,1624	2,54594	1,21
39,9227	1481,92	0,1948	2,25826	47,11
44,9854	20,41	0,3247	2,01517	0,65
46,2345	237,86	0,1624	1,96360	7,56
48,7836	405,17	0,1948	1,86679	12,88
50,1007	231,27	0,1624	1,82076	7,35
58,2731	3,83	0,1624	1,58338	0,12
60,1252	72,89	0,4546	1,53896	2,32
63,6328	439,85	0,1299	1,46233	13,98
67,4673	206,23	0,0974	1,38824	6,56
68,2831	114,04	0,2772	1,37250	3,63

**B.8 – Amostra TF-AZ**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
8,8716	90,86	0,0984	9,96790	2,19
13,6578	339,98	0,1476	6,48363	8,19
15,2334	98,77	0,2460	5,81642	2,38
20,8530	104,51	0,0984	4,25994	2,52
21,0885	123,07	0,0984	4,21289	2,96
21,6140	382,49	0,1476	4,11163	9,21
21,9827	270,68	0,1476	4,04351	6,52
22,9057	375,8	0,1476	3,88261	9,05
23,7333	1517,55	0,1968	3,74907	36,54
24,6700	209,71	0,1476	3,60880	5,05
25,7899	712,11	0,1968	3,45458	17,15
26,6281	570,88	0,0984	3,34771	13,75
26,8781	727,51	0,0984	3,31713	17,52
27,5182	4152,99	0,1476	3,24141	100
27,8281	3192,01	0,0984	3,20602	76,86
29,8297	559,09	0,1968	2,99529	13,46
30,0816	665,71	0,1476	2,97078	16,03
30,8422	723,31	0,1968	2,89923	17,42
32,4511	308,2	0,1476	2,75907	7,42
35,2386	748,52	0,1968	2,54695	18,02
35,6329	463,35	0,1968	2,51966	11,16
36,5953	183,54	0,1476	2,45558	4,42
37,2452	242,87	0,1968	2,41421	5,85
38,8251	151,95	0,1476	2,31953	3,66
41,2330	124,36	0,0984	2,18947	2,99
41,7803	1028,68	0,1968	2,16205	24,77
42,8306	200,09	0,0984	2,11143	4,82
44,1820	143,93	0,2952	2,04993	3,47
46,7732	135,5	0,2952	1,94223	3,26
48,5321	205,93	0,2460	1,87588	4,96
49,2391	180,29	0,1476	1,85058	4,34
49,6481	266,65	0,1476	1,83629	6,42
50,0522	270,76	0,1968	1,82241	6,52
51,0002	843,56	0,1968	1,79074	20,31
52,6565	123,39	0,2952	1,73825	2,97
53,2087	155,82	0,3936	1,72151	3,75
54,2632	99,79	0,1968	1,69052	2,4
55,1245	95,47	0,4920	1,66613	2,3
56,7571	205,15	0,2460	1,62202	4,94
59,1329	34,46	0,2400	1,56110	0,83

**B.9 – Resíduo da amostra TF-AZ, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
9,0481	26,50	0,1299	9,77381	0,23
13,2806	24,61	0,7793	6,66696	0,21
19,9183	81,29	0,1948	4,45767	0,70
20,8033	2463,90	0,1299	4,26999	21,13
21,9214	294,79	0,1299	4,05466	2,53
24,3903	1968,89	0,1624	3,64954	16,89
26,5887	11659,98	0,1624	3,35257	100,00
26,9319	993,43	0,0974	3,31063	8,52
28,9796	139,43	0,1624	3,08118	1,20
31,3892	49,82	0,0974	2,84994	0,43
35,5277	123,52	0,1299	2,52688	1,06
36,4911	1262,16	0,1624	2,46235	10,82
37,5492	33,03	0,1948	2,39536	0,28
39,4200	1000,42	0,1299	2,28588	8,58
39,8710	752,20	0,1948	2,26106	6,45
40,2455	544,93	0,1624	2,24088	4,67
42,3931	924,74	0,1948	2,13220	7,93
43,9118	26,66	0,3897	2,06192	0,23
45,7371	625,99	0,1299	1,98379	5,37
47,2859	33,80	0,5196	1,92237	0,29
48,7199	271,77	0,1948	1,86908	2,33
50,0799	2269,81	0,1980	1,81996	19,47
50,2360	1041,41	0,0792	1,81918	8,93
52,0640	35,57	0,4752	1,75517	0,31
53,3845	117,22	0,1980	1,71483	1,01
54,8090	600,74	0,1188	1,67358	5,15
54,9880	285,10	0,0792	1,67270	2,45
55,2672	266,36	0,1188	1,66079	2,28
55,5439	326,01	0,0792	1,65317	2,80
55,7140	164,60	0,0792	1,65262	1,41
57,1077	54,95	0,2376	1,61156	0,47
59,8928	1845,25	0,1188	1,54310	15,83
60,0700	931,36	0,0792	1,54279	7,99
63,5816	244,33	0,2772	1,46217	2,10
63,9635	317,82	0,0792	1,45436	2,73
64,1497	142,26	0,0792	1,45419	1,22
65,7237	102,53	0,1188	1,41961	0,88
67,6779	1129,54	0,1188	1,38329	9,69
68,0928	1375,48	0,1188	1,37587	11,80
68,2537	1501,28	0,1188	1,37302	12,88

**B.10 – Amostra T15**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
8,9900	15,95	0,4920	9,83690	0,75
11,3540	31,70	0,2460	7,79351	1,50
13,6838	61,69	0,2460	6,47137	2,92
15,7493	21,65	0,1968	5,62702	1,02
16,4143	17,67	0,1968	5,40050	0,83
18,9376	82,83	0,1476	4,68625	3,91
19,8557	82,53	0,3936	4,47158	3,90
21,2322	140,18	0,1968	4,18470	6,62
21,9503	725,15	0,1476	4,04939	34,27
22,8121	366,19	0,1476	3,89833	17,30
23,6480	809,12	0,1476	3,76239	38,24
24,4345	518,29	0,2460	3,64304	24,49
25,6323	366,06	0,1968	3,47546	17,30
26,4372	421,58	0,1476	3,37144	19,92
27,7739	2116,14	0,1476	3,21214	100,00
28,0079	2113,20	0,0984	3,18584	99,86
28,4089	752,93	0,1476	3,14178	35,58
29,5487	504,62	0,0984	3,02312	23,85
29,8345	1106,72	0,1476	2,99482	52,30
30,3237	720,88	0,1968	2,94761	34,07
30,9496	496,61	0,1476	2,88941	23,47
31,4784	607,15	0,1476	2,84207	28,69
31,7662	322,23	0,0984	2,81697	15,23
32,8899	216,72	0,1476	2,72326	10,24
33,7349	327,66	0,1476	2,65695	15,48
34,9717	415,83	0,1476	2,56577	19,65
35,5854	959,82	0,2460	2,52291	45,36
36,1280	298,53	0,1476	2,48626	14,11
36,6024	294,05	0,1968	2,45512	13,90
37,1802	296,98	0,0984	2,41828	14,03
38,0351	219,43	0,4920	2,36587	10,37
39,2700	336,13	0,1476	2,29427	15,88
40,4525	264,78	0,1476	2,22989	12,51
42,5590	709,70	0,0984	2,12427	33,54
42,9242	450,27	0,1968	2,10704	21,28
44,4426	311,54	0,2952	2,03852	14,72
44,8352	369,50	0,1476	2,02158	17,46
45,4006	354,38	0,1476	1,99771	16,75
46,1072	300,45	0,1968	1,96873	14,20
47,1337	399,54	0,1476	1,92821	18,88
48,3754	450,47	0,1968	1,88159	21,29

Cont.

49,1281	375,06	0,1968	1,85451	17,72
49,6904	645,47	0,1968	1,83483	30,50
50,7825	433,13	0,2460	1,79791	20,47
51,4994	823,27	0,1476	1,77455	38,90
52,2862	547,41	0,2460	1,74969	25,87
53,2949	476,19	0,3444	1,71893	22,50
53,5840	433,87	0,1968	1,71033	20,50
54,9618	374,89	0,2460	1,67067	17,72
56,6396	520,58	0,2952	1,62511	24,60
57,6986	421,00	0,1476	1,59777	19,89
58,8019	418,97	0,1800	1,56910	19,80

**B.11 – Resíduo da amostra T15, resultante da digestão com ácido fosfórico**

Posicionamento (°2θ)	Altura (contagens)	Espessura a meia altura (°2θ)	Espaçamento-d (Å)	Intensidade relativa (%)
20,8822	1752,99	0,1299	4,25403	17,42
21,9272	4435,36	0,1624	4,05361	44,07
22,7435	1065,38	0,3897	3,90994	10,59
24,4672	6062,23	0,1624	3,63825	60,23
26,6515	10064,77	0,1299	3,34481	100,00
31,1903	226,42	0,5196	2,86766	2,25
35,9547	392,74	0,5196	2,49784	3,90
39,8973	1341,94	0,1948	2,25963	13,33
42,4605	370,64	0,2598	2,12897	3,68
45,8272	256,37	0,5196	1,98010	2,55
48,7636	318,29	0,3247	1,86751	3,16
50,1379	877,89	0,1299	1,81950	8,72
55,0850	106,89	0,7793	1,66723	1,06
59,9186	361,51	0,2598	1,54377	3,59
63,7179	262,35	0,3897	1,46058	2,61
68,2149	376,45	0,3960	1,37370	3,74

**B.12 – Amostra HW4**

Posicionamento (°2θ)	Altura (contagens)	Espessura a meia altura (°2θ)	Espaçamento-d (Å)	Intensidade relativa (%)
5,6073	22,00	0,2952	15,76130	0,90
13,5764	46,00	0,2952	6,52235	1,89
15,4150	17,00	0,7872	5,74829	0,70
18,9316	90,00	0,0984	4,68773	3,69
19,8288	86,00	0,1476	4,47759	3,53
21,6549	400,00	0,1476	4,10396	16,42
21,9605	816,00	0,1476	4,04754	33,50

Cont.

22,7882	256,00	0,1476	3,90236	10,51
23,6461	781,00	0,1476	3,76270	32,06
24,4380	624,00	0,1968	3,64252	25,62
25,6079	278,00	0,1476	3,47872	11,41
26,4493	420,00	0,1476	3,36993	17,24
27,5281	974,00	0,0984	3,24027	39,98
27,7875	2436,00	0,0984	3,21060	100,00
28,0281	1651,00	0,0984	3,18359	67,78
28,4236	733,00	0,1476	3,14018	30,09
29,7433	1822,00	0,1968	3,00379	74,79
30,3556	1070,00	0,1968	2,94458	43,92
30,7765	1015,00	0,1968	2,90527	41,67
31,4913	511,00	0,1476	2,84093	20,98
32,6051	315,00	0,2460	2,74639	12,93
33,7451	402,00	0,1476	2,65617	16,50
34,8991	922,00	0,1476	2,57094	37,85
35,6112	1315,00	0,1476	2,52114	53,98
35,8281	1097,00	0,0984	2,50638	45,03
36,5868	402,00	0,1968	2,45613	16,50
37,1791	388,00	0,1968	2,41835	15,93
37,7113	312,00	0,1968	2,38543	12,81
38,2327	315,00	0,1476	2,35409	12,93
39,3831	553,00	0,1968	2,28794	22,70
40,4497	488,00	0,1476	2,23004	20,03
42,2217	1089,00	0,1968	2,14046	44,70
42,8552	659,00	0,2460	2,11028	27,05
44,3657	751,00	0,1476	2,04187	30,83
44,7439	660,00	0,0984	2,02549	27,09
45,4854	544,00	0,1968	1,99418	22,33
46,0445	491,00	0,1476	1,97126	20,16
47,1577	548,00	0,1968	1,92729	22,50
48,4045	638,00	0,1476	1,88052	26,19
49,2732	621,00	0,1476	1,84939	25,49
49,7080	779,00	0,1968	1,83422	31,98
50,7880	714,00	0,1968	1,79772	29,31
51,4866	875,00	0,1476	1,77496	35,92
52,1439	817,00	0,1968	1,75412	33,54
53,2455	701,00	0,2952	1,72040	28,78
54,9816	602,00	0,1968	1,67012	24,71
56,5783	1354,00	0,2952	1,62672	55,58
58,3147	609,00	0,2460	1,58235	25,00
58,7296	618,00	0,1800	1,57086	25,37

**B.13 – Resíduo da amostra HW4, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
18,0485	44,89	0,3897	4,91506	0,95
20,6319	171,18	0,3897	4,30507	3,62
21,7559	980,03	0,3247	4,08513	20,70
23,6046	238,65	0,1948	3,76921	5,04
24,4103	4733,65	0,1624	3,64661	100,00
26,6758	242,62	0,3897	3,34182	5,13
28,2660	127,48	0,2598	3,15733	2,69
28,9871	258,68	0,1299	3,08041	5,46
31,2299	57,75	0,3897	2,86411	1,22
35,7229	147,75	0,0974	2,51351	3,12
35,9404	188,08	0,1624	2,49880	3,97
37,9035	16,82	0,1948	2,37378	0,36
39,9004	1866,23	0,1948	2,25947	39,42
44,3322	23,39	0,6494	2,04334	0,49
45,9166	113,37	0,1948	1,97645	2,40
48,7679	576,04	0,2598	1,86736	12,17
50,0896	319,96	0,2273	1,82114	6,76
54,2419	19,34	0,3897	1,69113	0,41
56,5870	84,13	0,1299	1,62649	1,78
60,1859	115,05	0,3247	1,53756	2,43
63,6307	616,59	0,2273	1,46237	13,03
66,9604	30,20	0,3897	1,39751	0,64
68,2014	130,22	0,1980	1,37394	2,75

**B.14 – Amostra HW5**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
8,3020	21,31	0,2460	10,65048	0,70
8,7478	31,48	0,1968	10,10871	1,03
9,2423	25,14	0,1968	9,56896	0,83
10,4304	16,67	0,1968	8,48149	0,55
10,8282	49,99	0,1968	8,17071	1,64
12,3483	32,27	0,3936	7,16810	1,06
13,7059	150,69	0,2460	6,46102	4,95
15,1688	67,23	0,1476	5,84101	2,21
17,6994	26,80	0,1968	5,01121	0,88
18,1082	29,43	0,1968	4,89897	0,97
18,8938	44,32	0,4920	4,69701	1,46
21,9081	793,11	0,2460	4,05709	26,07
22,8431	371,04	0,1968	3,89311	12,20



Cont.

23,6831	1246,21	0,1968	3,75689	40,96
24,3595	470,42	0,1968	3,65409	15,46
25,2277	152,03	0,1476	3,53027	5,00
25,6477	344,01	0,1968	3,47341	11,31
26,3609	233,92	0,1476	3,38102	7,69
27,7122	3042,33	0,3444	3,21916	100,00
28,0281	1565,00	0,0984	3,18359	51,44
28,3982	468,33	0,1476	3,14293	15,39
29,7330	627,48	0,2952	3,00481	20,63
30,3488	701,67	0,1968	2,94523	23,06
31,3933	395,18	0,1476	2,84958	12,99
31,9022	440,65	0,2460	2,80528	14,48
33,1117	477,19	0,2460	2,70552	15,69
33,6609	248,35	0,1968	2,66262	8,16
34,2283	242,01	0,2952	2,61977	7,95
35,5122	1413,73	0,2952	2,52794	46,47
36,2114	371,48	0,1476	2,48072	12,21
37,1487	427,32	0,1476	2,42026	14,05
37,7878	324,51	0,2460	2,38078	10,67
39,3089	408,67	0,0984	2,29209	13,43
40,8164	377,72	0,2460	2,21085	12,42
41,8028	501,43	0,1476	2,16093	16,48
42,1463	585,14	0,1476	2,14412	19,23
42,6091	591,27	0,1476	2,12189	19,43
44,7858	406,55	0,2952	2,02369	13,36
45,4761	420,22	0,1968	1,99457	13,81
45,9866	366,17	0,1968	1,97361	12,04
46,7610	498,06	0,2952	1,94271	16,37
48,4691	565,87	0,2460	1,87817	18,60
49,2273	603,03	0,1476	1,85100	19,82
49,7163	835,30	0,1968	1,83394	27,46
51,3561	826,46	0,1968	1,77916	27,17
52,2396	619,68	0,4920	1,75114	20,37
53,2106	695,85	0,1968	1,72145	22,87
54,0025	595,78	0,3444	1,69806	19,58
54,8530	523,37	0,1968	1,67373	17,20
55,2281	469,19	0,3936	1,66325	15,42
56,5332	616,51	0,3444	1,62791	20,26
57,0433	616,46	0,4920	1,61456	20,26
58,4081	548,42	0,2952	1,58004	18,03
58,9798	575,96	0,1800	1,56479	18,93

**B.15 – Resíduo da amostra HW5, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
19,4676	6,68	0,1624	4,55984	0,11
23,2509	42,59	0,1948	3,82575	0,70
23,8157	163,85	0,1299	3,73628	2,68
24,5000	6117,63	0,1299	3,63346	100,00
26,6663	303,36	0,0974	3,34300	4,96
28,1782	77,88	0,3897	3,16697	1,27
29,1059	303,36	0,1299	3,06810	4,96
33,0316	2,16	0,1948	2,71190	0,04
34,6746	30,59	0,1624	2,58707	0,50
35,6495	22,62	0,5196	2,51853	0,37
36,5733	35,45	0,0649	2,45700	0,58
38,6259	23,18	0,2598	2,33103	0,38
39,9860	2511,86	0,1948	2,25483	41,06
43,7071	43,51	0,2598	2,07110	0,71
46,0671	142,83	0,2273	1,97035	2,33
47,6753	12,43	0,3897	1,90757	0,20
48,8601	711,02	0,2598	1,86405	11,62
50,1854	445,78	0,1624	1,81789	7,29
53,5828	26,96	0,3897	1,71037	0,44
55,5617	32,58	0,2598	1,65405	0,53
60,2678	152,50	0,2598	1,53566	2,49
63,7056	797,52	0,1624	1,46083	13,04
66,0241	44,71	0,1624	1,41504	0,73
67,1575	76,51	0,2376	1,39274	1,25
67,5222	115,64	0,1948	1,38725	1,89
68,2802	158,32	0,1980	1,37255	2,59

**B.16 – Resíduo da amostra HW6, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
8,5725	16,92	0,3897	10,31499	0,41
9,9303	16,21	0,3897	8,90745	0,39
13,4503	26,50	0,1299	6,58320	0,64
15,1448	38,54	0,1948	5,85023	0,94
18,7766	86,80	0,0974	4,72606	2,11
20,6051	31,86	0,3897	4,31061	0,77
21,8385	348,24	0,1299	4,06987	8,46
22,2007	81,45	0,1299	4,00428	1,98
23,1111	112,73	0,1948	3,84857	2,74
23,7084	1255,58	0,1299	3,75294	30,50
24,3947	4116,79	0,1299	3,64890	100,00
26,5633	1482,48	0,1299	3,35573	36,01
28,0696	372,18	0,1624	3,17897	9,04
29,1527	1010,45	0,1299	3,06329	24,54
33,8551	41,83	0,1624	2,64779	1,02
34,5812	66,23	0,0974	2,59384	1,61
35,9452	48,61	0,1299	2,49848	1,18
37,0847	90,71	0,1299	2,42429	2,20
37,9615	31,08	0,3897	2,37029	0,75
38,7337	22,43	0,3897	2,32479	0,54
39,8866	1829,03	0,1948	2,26022	44,43
41,6097	43,06	0,3247	2,17051	1,05
42,2398	36,56	0,1299	2,13959	0,89
43,5127	145,84	0,0974	2,07990	3,54
44,5508	36,81	0,2598	2,03382	0,89
45,9197	112,56	0,1299	1,97632	2,73
48,7566	575,67	0,1948	1,86776	13,98
50,1511	378,96	0,2273	1,81905	9,21
51,6866	46,90	0,1948	1,76856	1,14
54,8018	90,10	0,2598	1,67517	2,19
56,2481	154,85	0,0974	1,63548	3,76
57,9276	14,50	0,6494	1,59200	0,35
60,1938	139,32	0,2772	1,53610	3,38
60,5138	142,16	0,1188	1,53254	3,45
61,5711	36,05	0,4752	1,50500	0,88
63,6162	555,44	0,1584	1,46146	13,49
64,6389	229,47	0,1188	1,44078	5,57
65,8914	61,74	0,2376	1,41640	1,50
67,3232	86,71	0,3168	1,38971	2,11
67,9851	108,83	0,1188	1,37778	2,64

**B.17 – Amostra ISL-RA**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
6,9601	25,00	0,0984	12,70053	2,09
7,4005	20,08	0,1968	11,94577	1,68
8,1381	21,32	0,2952	10,86462	1,79
9,1365	22,71	0,1476	9,67944	1,90
13,7172	49,74	0,0984	6,45568	4,17
16,1841	20,41	0,2952	5,47680	1,71
17,3059	73,97	0,1968	5,12424	6,20
18,9442	67,21	0,1476	4,68462	5,63
19,3283	32,53	0,1968	4,59240	2,72
22,0228	355,64	0,1476	4,03623	29,79
22,8221	221,65	0,1476	3,89664	18,56
23,6831	400,43	0,1476	3,75690	33,54
24,4987	289,12	0,1968	3,63363	24,21
25,6938	123,22	0,0984	3,46727	10,32
26,5250	203,60	0,1476	3,36048	17,05
27,8373	1194,00	0,1968	3,20497	100,00
28,0549	847,00	0,0984	3,18061	70,94
28,4849	315,40	0,1476	3,13357	26,42
29,7968	1188,00	0,1968	2,99852	99,50
30,3514	449,07	0,1968	2,94499	37,61
30,7884	392,33	0,1476	2,90418	32,86
31,5669	273,76	0,1968	2,83431	22,93
32,1651	213,80	0,1476	2,78295	17,91
33,0999	32,00	0,1968	2,70645	2,68
33,8089	124,93	0,0984	2,65130	10,46
35,0468	498,00	0,2952	2,56044	41,71
35,5711	681,69	0,1476	2,52390	57,09
35,7907	708,29	0,1476	2,50891	59,32
36,4147	270,00	0,1968	2,46734	22,61
37,2546	59,02	0,1476	2,41362	4,94
37,7205	53,70	0,1476	2,38487	4,50
38,1235	61,64	0,1968	2,36059	5,16
39,5589	221,00	0,2460	2,27818	18,51
39,9536	211,00	0,1476	2,25658	17,67
40,5033	94,05	0,1476	2,22721	7,88
40,9230	91,65	0,3936	2,20534	7,68
42,3201	449,71	0,2952	2,13571	37,66
43,0831	140,00	0,1968	2,09964	11,73
44,4548	212,05	0,2460	2,03799	17,76
47,1728	50,33	0,1968	1,92671	4,22

Cont.

48,4030	186,07	0,1968	1,88058	15,58
49,6912	240,30	0,1476	1,83480	20,13
50,2011	141,11	0,1968	1,81735	11,82
50,8076	207,98	0,1476	1,79708	17,42
51,5715	200,70	0,1476	1,77224	16,81
52,1682	422,00	0,2400	1,75191	35,34
52,3750	330,63	0,1800	1,74982	27,69
53,4405	115,32	0,7200	1,71317	9,66
54,7880	154,00	0,1800	1,67417	12,90
56,4979	398,37	0,4800	1,62750	33,36
58,7919	109,00	0,2400	1,56934	9,13

**B.18** – Resíduo da amostra ISL-RA, resultante da digestão com ácido fosfórico

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
12,7784	14,96	0,1624	6,92781	0,15
17,5617	20,04	0,2273	5,05017	0,20
22,0512	77,21	0,3897	4,03110	0,77
22,7538	62,84	0,1624	3,90819	0,63
23,6428	122,01	0,1624	3,76321	1,22
24,4820	9970,00	0,1624	3,63609	100,00
26,8618	366,61	0,0974	3,31911	3,68
29,0611	457,49	0,1624	3,07273	4,59
34,3313	32,43	0,3247	2,61215	0,33
36,2885	56,40	0,3897	2,47563	0,57
39,9591	4197,90	0,2273	2,25628	42,11
43,5869	20,11	0,6494	2,07653	0,20
46,0019	228,53	0,1948	1,97298	2,29
48,8367	1333,15	0,2273	1,86489	13,37
50,1504	693,67	0,1948	1,81907	6,96
51,3533	40,50	0,1299	1,77926	0,41
55,3181	31,77	0,2273	1,66075	0,32
60,2658	261,23	0,1624	1,53571	2,62
63,6724	1400,23	0,1948	1,46151	14,04
66,0233	86,00	0,2598	1,41506	0,86
67,1133	99,73	0,2598	1,39470	1,00
68,2169	263,75	0,1188	1,37367	2,65

**B.19 – Amostra ISL-HV**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
6,4721	20,11	0,3936	13,65698	0,90
12,3249	33,79	0,3936	7,18166	1,52
13,6857	33,66	0,2952	6,47052	1,51
22,0089	485,37	0,1476	4,03874	21,77
22,8570	92,33	0,0984	3,89077	4,14
23,7128	561,69	0,1476	3,75226	25,19
24,4848	350,85	0,1476	3,63567	15,74
26,6769	571,84	0,1476	3,34169	25,65
27,8178	2229,41	0,0984	3,20717	100,00
28,1086	1204,54	0,0984	3,17465	54,03
28,4787	333,13	0,1476	3,13423	14,94
29,8021	1084,41	0,1968	2,99800	48,64
30,3775	797,04	0,1968	2,94251	35,75
30,8066	512,19	0,1476	2,90249	22,97
31,5510	263,74	0,1476	2,83569	11,83
32,6359	72,48	0,1968	2,74387	3,25
33,0769	91,46	0,1968	2,70829	4,10
33,8061	172,25	0,1476	2,65152	7,73
34,9505	470,02	0,1476	2,56728	21,08
35,6230	922,47	0,1968	2,52034	41,38
35,8455	703,85	0,1476	2,50520	31,57
36,6254	128,20	0,2952	2,45363	5,75
37,8728	137,62	0,1476	2,37563	6,17
39,4099	201,70	0,1476	2,28645	9,05
40,9865	91,02	0,2952	2,20206	4,08
41,9112	191,33	0,0984	2,15560	8,58
42,2731	650,66	0,1968	2,13798	29,19
42,9895	144,24	0,3936	2,10399	6,47
44,3978	190,62	0,2460	2,04047	8,55
44,8548	149,27	0,1968	2,02074	6,70
45,5739	141,07	0,2952	1,99051	6,33
47,2624	108,12	0,1968	1,92327	4,85
48,4930	115,21	0,1968	1,87730	5,17
49,3207	158,47	0,1476	1,84771	7,11
49,8115	305,61	0,1968	1,83065	13,71
50,8143	187,78	0,1968	1,79686	8,42
51,5451	205,63	0,2952	1,77308	9,22
52,2543	232,42	0,2460	1,75068	10,43
53,2972	172,21	0,3936	1,71886	7,72
54,8469	94,57	0,2952	1,67390	4,24
56,5662	453,47	0,2952	1,62704	20,34
57,0300	108,60	0,3000	1,61357	4,87

**B.20** – Resíduo da amostra ISL-HV, resultante da digestão com ácido fosfórico

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
18,4969	46,15	0,1624	4,79689	0,57
20,8417	1026,14	0,1299	4,26222	12,63
21,8909	356,00	0,2273	4,06025	4,38
23,1815	189,06	0,1299	3,83703	2,33
23,7376	218,52	0,1948	3,74839	2,69
24,4866	8121,70	0,1624	3,63541	100,00
25,7296	200,93	0,0974	3,46253	2,47
26,6258	6247,97	0,1624	3,34799	76,93
29,0579	434,63	0,1948	3,07306	5,35
31,3250	39,03	0,2598	2,85563	0,48
36,5212	492,81	0,1624	2,46039	6,07
37,6616	16,78	0,3247	2,38847	0,21
39,4420	556,66	0,1624	2,28466	6,85
39,9547	3629,66	0,1948	2,25652	44,69
42,4523	358,18	0,1948	2,12937	4,41
45,7243	252,10	0,1188	1,98267	3,10
45,9212	282,55	0,1299	1,97627	3,48
48,8358	1152,02	0,2598	1,86492	14,18
50,1243	1427,84	0,2273	1,81996	17,58
54,8540	325,34	0,1299	1,67370	4,01
55,2980	158,20	0,1299	1,66131	1,95
55,9401	6,23	0,1948	1,64375	0,08
57,0483	23,80	0,5196	1,61443	0,29
59,8806	689,76	0,1624	1,54466	8,49
63,6798	1288,14	0,1980	1,46015	15,86
63,8786	849,99	0,1188	1,45970	10,47
66,0356	100,39	0,3168	1,41365	1,24
67,7241	491,69	0,1188	1,38246	6,05
68,0787	788,10	0,1584	1,37612	9,70
68,2845	781,34	0,1980	1,37247	9,62



**B.21 – Resíduo da amostra ISL-TOL, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
6,4399	12,86	0,1299	13,72536	0,22
11,5846	15,73	0,1624	7,63888	0,27
18,2494	31,95	0,1299	4,86139	0,56
18,9265	17,69	0,2273	4,68897	0,31
21,8388	225,04	0,0974	4,06981	3,91
24,4025	5751,86	0,1299	3,64775	100,00
26,7503	208,34	0,1299	3,33268	3,62
27,6577	61,44	0,3247	3,22537	1,07
28,9912	298,49	0,1299	3,07998	5,19
33,0020	27,26	0,1624	2,71426	0,47
35,8828	35,89	0,1624	2,50268	0,62
39,8908	2492,60	0,1948	2,25999	43,34
45,9215	126,56	0,1299	1,97625	2,20
48,7526	777,78	0,2598	1,86791	13,52
50,0893	407,05	0,1624	1,82115	7,08
60,1863	172,58	0,1299	1,53755	3,00
63,6206	840,59	0,1948	1,46258	14,61
65,9463	54,59	0,2598	1,41652	0,95
67,0154	54,63	0,3897	1,39650	0,95
68,1963	159,62	0,1980	1,37403	2,78

**B.22 – Amostra RLM**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
9,3559	26,11	0,1476	9,45293	0,39
13,6428	145,15	0,1476	6,49075	2,17
15,1757	87,85	0,1968	5,83841	1,31
16,7624	48,19	0,1968	5,28914	0,72
17,7958	14,00	0,4920	4,98427	0,21
18,4159	20,37	0,1968	4,81781	0,30
20,6348	1242,65	0,1476	4,30447	18,60
20,8781	1104,91	0,0984	4,25487	16,54
21,1560	564,91	0,0984	4,19959	8,45
21,7097	1137,75	0,1476	4,09372	17,03
22,0128	357,31	0,1476	4,03804	5,35
22,6750	263,64	0,1476	3,92160	3,95
23,3428	865,38	0,0984	3,81089	12,95
23,6197	996,66	0,1476	3,76683	14,92
24,6583	203,81	0,1476	3,61049	3,05
25,2472	74,39	0,1476	3,52759	1,11

Cont.

25,7919	883,97	0,1476	3,45432	13,23
26,6329	6682,24	0,1968	3,34711	100,00
27,0833	1065,66	0,1476	3,29246	15,95
27,4829	1802,46	0,0984	3,24549	26,97
27,7258	1921,92	0,1476	3,21761	28,76
29,9697	844,11	0,1968	2,98162	12,63
30,8680	594,68	0,1968	2,89686	8,90
32,4337	364,80	0,1968	2,76051	5,46
33,2479	49,30	0,1968	2,69475	0,74
33,6809	45,65	0,2460	2,66109	0,68
34,9360	633,26	0,1476	2,56831	9,48
35,5371	308,98	0,1968	2,52624	4,62
36,1442	388,52	0,1476	2,48518	5,81
36,5414	560,87	0,1476	2,45908	8,39
37,2530	250,57	0,1476	2,41372	3,75
37,8638	172,45	0,3444	2,37618	2,58
39,0287	274,91	0,3444	2,30790	4,11
39,4540	644,08	0,1476	2,28399	9,64
40,2787	310,07	0,1968	2,23911	4,64
41,0734	152,79	0,1968	2,19761	2,29
41,7298	698,71	0,1968	2,16455	10,46
42,4689	483,33	0,1968	2,12857	7,23
43,5120	148,33	0,2460	2,07993	2,22
44,1688	222,63	0,2460	2,05052	3,33
45,7876	359,89	0,1968	1,98172	5,39
46,2532	271,99	0,1968	1,96285	4,07
47,4649	268,26	0,1968	1,91553	4,01
48,5065	182,57	0,2460	1,87681	2,73
49,3124	299,47	0,2460	1,84801	4,48
50,1154	1353,11	0,1968	1,82026	20,25
50,9667	1088,06	0,1968	1,79184	16,28
51,7748	198,74	0,2952	1,76576	2,97
52,6715	192,36	0,1476	1,73779	2,88
53,5664	221,51	0,2952	1,71085	3,31
54,2265	264,32	0,3444	1,69158	3,96
54,8463	534,56	0,2460	1,67392	8,00
55,2578	296,27	0,1476	1,66242	4,43
56,6838	318,18	0,2952	1,62394	4,76
58,1702	201,55	0,2460	1,58594	3,02
59,1431	287,43	0,3000	1,56086	4,30

**B.23 – Resíduo da amostra RLM, resultante da digestão com ácido fosfórico**

<b>Posicionamento (°2θ)</b>	<b>Altura (contagens)</b>	<b>Espessura a meia altura (°2θ)</b>	<b>Espaçamento-d (Å)</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
5,5153	14,81	0,1624	16,02391	0,08
8,0873	23,45	0,1299	10,93268	0,12
8,9946	29,86	0,2598	9,83189	0,15
9,9262	19,37	0,3897	8,91113	0,10
10,9516	27,40	0,3897	8,07899	0,14
12,7827	16,43	0,1948	6,92550	0,08
15,3297	13,11	0,1299	5,78007	0,07
15,7234	18,55	0,1299	5,63622	0,09
16,2400	31,33	0,0649	5,45807	0,16
18,8589	50,69	0,1299	4,70563	0,26
20,6524	1567,04	0,0974	4,30086	8,00
20,8699	3099,00	0,0974	4,25652	15,82
21,7181	1777,22	0,1299	4,09216	9,07
22,0151	258,10	0,0974	4,03763	1,32
22,3642	104,24	0,0649	3,97538	0,53
22,5875	89,74	0,0974	3,93658	0,46
23,3536	1014,39	0,1299	3,80914	5,18
23,8225	410,18	0,1299	3,73523	2,09
24,4853	684,65	0,1299	3,63560	3,49
25,8866	216,27	0,0974	3,44189	1,10
26,6542	19593,54	0,1299	3,34448	100,00
27,4213	327,24	0,1299	3,25264	1,67
27,8472	154,35	0,0974	3,20385	0,79
28,1618	229,72	0,1299	3,16878	1,17
28,7461	118,29	0,0974	3,10568	0,60
29,2873	412,00	0,1624	3,04952	2,10
30,1230	392,17	0,1948	2,96679	2,00
31,4383	51,88	0,3897	2,84560	0,26
31,8375	45,72	0,1299	2,81083	0,23
32,7184	17,10	0,2598	2,73714	0,09
33,6740	36,57	0,1299	2,66161	0,19
35,2691	64,95	0,1948	2,54481	0,33
36,1337	351,10	0,1299	2,48588	1,79
36,5392	1629,89	0,1624	2,45922	8,32
37,2398	51,86	0,1948	2,41455	0,26
37,7066	81,01	0,1948	2,38573	0,41
39,0759	295,04	0,1299	2,30522	1,51
39,4748	1633,83	0,1624	2,28284	8,34
39,9711	334,87	0,1299	2,25563	1,71
40,2921	759,51	0,1948	2,23840	3,88
41,0511	65,01	0,0974	2,19875	0,33

Cont.

42,4402	1254,02	0,1948	2,12994	6,40
43,2330	80,70	0,0649	2,09271	0,41
43,4796	141,41	0,0974	2,08141	0,72
44,2116	91,13	0,1299	2,04863	0,47
44,4443	68,63	0,0974	2,03844	0,35
44,9901	46,60	0,0974	2,01498	0,24
45,7832	866,23	0,1948	1,98190	4,42
47,0359	34,85	0,2598	1,93200	0,18
47,7167	35,24	0,2598	1,90601	0,18
48,3237	43,92	0,1624	1,88348	0,22
48,8086	149,23	0,1299	1,86590	0,76
50,1275	3562,51	0,1624	1,81985	18,18
51,8689	29,91	0,1948	1,76278	0,15
52,3195	32,76	0,0974	1,74865	0,17
53,7459	70,60	0,1299	1,70556	0,36
54,2503	111,98	0,1299	1,69089	0,57
54,8550	1078,21	0,1584	1,67229	5,50
55,0067	609,29	0,0792	1,67218	3,11
55,3249	482,30	0,1188	1,65919	2,46
56,4266	64,63	0,3960	1,62938	0,33
57,1499	92,20	0,3168	1,61047	0,47
57,7206	64,77	0,1584	1,59589	0,33
58,8045	8,22	0,1584	1,56904	0,04
59,9177	2605,09	0,1584	1,54252	13,30
60,0887	1405,25	0,0792	1,54236	7,17
60,4273	268,97	0,1584	1,53072	1,37
63,0857	13,23	0,1188	1,47246	0,07
64,0081	504,38	0,1188	1,45345	2,57
64,1940	291,85	0,1188	1,45329	1,49
64,8959	125,80	0,1188	1,43570	0,64
65,1438	76,47	0,1188	1,43439	0,39
65,7186	173,81	0,1584	1,41970	0,89
65,8996	156,54	0,1584	1,41624	0,80
66,8901	120,01	0,1188	1,39765	0,61
67,6910	1639,43	0,1584	1,38305	8,37
68,1191	2546,85	0,1188	1,37540	13,00
68,2593	2241,59	0,1188	1,37292	11,44
69,3032	72,77	0,1188	1,35477	0,37